

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Hunderteinundsechzigster Band

Mit 89 Figuren im Text und 4 Tafeln



1

9

2

7

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 14. März 1927.

	Seite
GULBRAND LUNDE: Über das Vorkommen des Platins in norwegischen Gesteinen und Mineralen. Beitrag zur Geochemie der Platinmetalle. (5. Januar 1927.)	1
HANS STOBBE und FRANZ KARL STEINBERGER: Zur Photochemie der Alkali- und Erdalkalijodide. Mit 5 Figuren im Text. (5. Januar 1927.) . .	21
KIN'ICHI SOMEYA: Über die Farbe der Chromo-, Vanado- und dreiwertigen Uranionen. Mit einer Figur im Text. (25. November 1926.) . . .	46
A. BIENIAS und F. SAUERWALD: Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen. III. Die innere Reibung von Kupfer, Antimon, Blei und Kupfer-Antimon-, Kupfer-Zinn-, Blei-Wismut-Legierungen. Mit 9 Figuren im Text. (5. Januar 1927.)	51
GOTTFRIED BECK: Analogien der Gasgesetze beim festen Zustand der Materie. (Elektronengasgesetze.) (13. Januar 1927.)	76
ARTHUR SCHLEEDE und HEINZ BUGGISCH: Untersuchungen an Bleiglanz- und Pyritdetektor. (Vorgetragen auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte im September 1926.) Mit 4 Figuren im Text. (3. Januar 1927.)	85
BERNWARD GARRE: Reaktionen von Metallen mit festen Salzen beim Erhitzen. Mit 12 Figuren im Text. (24. Januar 1927.)	108
A. SIMON und E. THALER: Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. III. Mitteilung. Über Antimonpentoxydhydrate. Mit 4 Figuren im Text und einer Tafel. (1. Februar 1927.)	113
A. SIMON und E. THALER: Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen. IV. Mitteilung. Über Arsenpentoxydhydrate. Mit einer Figur im Text. (1. Februar 1927.)	143
BERNWARD GARRE: Über die Festigkeit von gepreßten Metallpulvern beim Erhitzen. Mit einer Figur im Text. (24. Januar 1927.) . . .	152
A. BENRATH und W. SCHRÖDER: Über das Octahydrat des Magnesiumsulfats. Mit 3 Figuren im Text. (1. Februar 1927.)	155
FR. HEUSLER: Magnetismus und Kristallstruktur bei Manganaluminiumkupfer. (20. Februar 1927.)	159

M. F. M.

Heft 3.

Ausgegeben am 5. April 1927.

	Seite
WERNER BUSCH: Über die Verwendbarkeit der elektrometrischen Titration zur Löslichkeitsbestimmung schwerlöslicher Oxyde. Mit 16 Figuren im Text. (3. Januar 1927.)	161
E. DUHME und A. LOTZ: Bemerkung zu der Arbeit von A. MIETHE und H. STAMMBREICH: „Gold aus Quecksilber“. (2. Februar 1927.)	180
R. LORENZ und F. OPPENHEIMER: Pyrochemische Daniell- und Gleichgewichtsketten. Mit 5 Figuren im Text. (11. Februar 1927.)	183
A. KURTENACKER und R. WOLLAK: Zur jodometrischen Analyse eines Gemenges von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. (4. Februar 1927.)	201
G. JANTSCH, H. RÜPING und W. KUNZE: Über Verbindungen mit niederwertigen seltenen Erdelementen. I. Über das Samariumchlorür. (21. Februar 1927.)	210
W. HERZ: Dielektrizitätskonstante und Brechungsquotient. (15. Febr. 1927.)	217
E. ABEL und O. REDLICH: Über das ternäre System Blei-Antimon-Arsen. Mit 5 Figuren im Text und einer Tafel. (1. Februar 1927.)	221
W. HERZ: Die Klärpunkte kristallinischer Flüssigkeiten. (15. Febr. 1927.)	228
WALTER SCHRAMM: Zur Kenntnis der Vanadyl-malonsäure und ihrer Salze. Mit einer Figur im Text. (21. Februar 1927.)	231
RUDOLF SCHENCK und ROBERT STENKHOFF: Über die Säurezerlegung des Eisencarbides. Mit 2 Figuren im Text. (18. Februar 1927.)	287
W. HERZ: Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. (15. Febr. 1927.)	304
BERNWARD GARRE: Über die Änderung der Löslichkeit und Härte von tordiertem und gebogenem Eisen. Mit 4 Figuren im Text. (5. Februar 1927.)	305
JOSEF BICSKEI: Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds. (10. Februar 1927.)	309
W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS: Die Verbindungen Fe_3S_4 , Co_3S_4 , Ni_3S_4 und ihre Struktur. Mit einer Figur im Text und einer Tafel. (16. Februar 1927.)	311
F. SAUERWALD, H. NEUDECKER und J. RUDOLPH: Über Dreistoffsysteme mit Eisen und Kohlenstoff. I. Die Phasen „ $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_4\text{C}$ “ und $\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{Fe}_3$, die „physikalische Rückstandsanalyse“. Mit einer Tafel. (21. Februar 1927.)	316

Heft 4.

Ausgegeben am 22. April 1927.

JULIUS MEYER: Zur Erkenntnis der Vanadinsäure. (Unter teilweiser Benutzung der Dissertation von ANTON PAWLETTA.) Mit einer Figur im Text. (21. Februar 1927.)	321
B. ORMONT: Über einige Reaktionen und Komplexverbindungen der Rhodanwasserstoffsäure. (3. Januar 1927.)	337
GUSTAV F. HÜTTIG und FRITZ BRODKORB: Studien zur Chemie des Wasserstoffes. VI. Zur Kenntnis der Verbindungen des Wasserstoffes mit Natrium. Mit 3 Figuren im Text. (28. Februar 1927.)	353
G. TAMMANN: Die Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften der Mischungen von H_2O und SO_3 von der Konzentration. Mit 5 Figuren im Text. (7. März 1927.)	363
E. ZINTL und G. RIENÄCKER: Bestimmung des Kupfers in Gegenwart anderer Metalle durch potentiometrische Titration mit Chromchlorür. Mit 4 Figuren im Text. (26. Februar 1927.)	374
E. ZINTL und G. RIENÄCKER: Die potentiometrische Bestimmung des Quecksilbers in Gegenwart anderer Metalle. Mit 2 Figuren im Text. (26. Februar 1927.)	385

Über das Vorkommen des Platins in norwegischen Gesteinen und Mineralen.

Beitrag zur Geochemie der Platinmetalle.

VON GULBRAND LUNDE.

Über die Geochemie der Platinmetalle ist noch wenig bekannt. V. M. GOLDSCHMIDT¹⁾ hebt hervor, daß die sämtlichen Platinmetalle eine mehr oder weniger ausgeprägte Siderophilie zeigen, weshalb sie in den Gesteinen der Erdoberfläche sehr selten sind. Auch bei der weiteren Differenzierung der Silicathülle dürfte der in ihr noch verbliebene Rest größtenteils abgesunken sein.

V. M. GOLDSCHMIDT weist ferner auf eine gewisse Neigung zur Chalkophilie des Rutheniums und Platins hin im Auftreten der Minerale Laurit und Sperrylith. Das Palladium zeigt dagegen stärkere chalkophile Tendenzen, was daraus hervorgeht, daß es unter den Platinmetallen in Sulfidlagerstätten der Menge nach überwiegt, während es in den sonstigen Platinvorkommen gegenüber Platin stark zurücktritt.

Später hat V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ darauf hingewiesen, daß die bisher vorliegenden Daten über die Mengenverhältnisse der Platinmetalle den empirischen Regeln über die relative Häufigkeit der Elemente widersprechen. Nach diesen Regeln sollten die Elemente mit geraden Atomnummern häufiger sein als ihre Nachbarelemente mit ungeraden. Ferner sind die höheren Homologen derselben Vertikalkolonne, mit Ausnahme der ersten Horizontalspalte des periodischen Systems, im allgemeinen seltener als die niederen Homologen. Wir sollten deshalb erwarten, die Elemente Osmium, Ruthenium und Rhodium in weiteren, bisher unbekannten Vorkommen in der Natur vorzufinden. Wie V. M. GOLDSCHMIDT weiter hervorgehoben hat, ist nun die absolute Häufigkeit eines Elementes eine

¹⁾ Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente I, II, Videnskapsselskapets Skrifter (Oslo) I, 1923, Nr. 3; I, 1924, Nr. 4.

²⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, T. BARTH, G. LUNDE, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente V, Skrifter utgitt av Det Norske Videnskaps-Akademi (Oslo) I, 1925, Nr. 7, S. 37 und 57.

Kerneigenschaft, während die spezielle geochemische Verteilungsweise durch den Bau der Elektronenhülle bedingt wird. Es wird uns deshalb das Studium der Isomorphiebeziehungen der Verbindungen der Platinmetalle, insbesondere der Oxyde, möglicherweise Auskunft darüber geben, wo wir neue Vorkommen zu suchen haben. RuO_2 , OsO_2 und IrO_2 kristallisieren nun alle im Rutiltypus ¹⁾ und zwar mit Gitterdimensionen, die einander so nahestehen, daß diese drei Elemente, falls sie in der Natur in vierwertiger Form an Sauerstoff gebunden vorkommen, wahrscheinlich vergesellschaftet sind. Die Gitterkonstanten des Rutheniumdioxyds sind denen des Titanedioxyds so ähnlich, daß von V. M. GOLDSCHMIDT die Vermutung ausgesprochen wird, daß man in Mineralen des vierwertigen Titans Ruthenium sollte nachweisen können, falls Ruthenium in der Natur überhaupt als Oxyd in vierwertiger Form vorkommt.

Auf Vorschlag des Herrn Professor V. M. GOLDSCHMIDT habe ich mich nun seit einiger Zeit damit beschäftigt, Methoden auszuarbeiten, wonach man geringe Mengen von Platinmetallen in Gesteinen und Mineralen nachweisen und wenn möglich auch quantitativ bestimmen könnte. Die Aufgabe ist eine so umfassende, daß ich zuerst nur die Methoden zur Bestimmung des Platins in Angriff genommen habe. Bei der Ausarbeitung der Methode habe ich mich von zwei Gedanken leiten lassen, erstens, die Methode möglichst einfach und rasch durchführbar zu gestalten, und zweitens, mit möglichst geringen Quantitäten arbeiten zu können. Es ist klar, daß man, falls die Bestimmung in wenig Material gelingen kann, die Möglichkeit hat, auch die relative Verteilung des Platins unter den verschiedenen Mineralen eines Gesteins zu studieren, eine Aufgabe, die mit viel Material schwer durchführbar wird.

Von einer Ausarbeitung der hier vorgeschlagenen Methode auf höchste Präzision ist vorläufig abgesehen worden, erstens weil es uns zuerst nur darauf ankam, ein ungefähres Bild über die Verteilung des Platins zu gewinnen, zweitens weil die bisher bekannten Arten von Primärvorkommen des Platins eine Präzisionsmethode zwecklos erscheinen ließen.

Das Vorkommen des Platins und der Platinmetalle.

Im folgenden soll nun kurz auf die bekanntesten Vorkommen der Platinmetalle eingegangen werden.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VI*, Skrifter utgit av Det Norske Videnskaps-Akademi (Oslo) I, 1926, Nr. 1, S. 9—10.

Wir finden die Platinmetalle in der Natur in erster Linie in freier Form, metallisch. Die weitaus größten Vorkommen, die heutzutage abgebaut werden, sind Sekundärorkommen. Die bedeutendsten sind die Platinseifen des Urals, in zweiter Linie die Seifen in Columbia (Südamerika). Zu diesen gesellen sich noch weitere Seifenorkommen, die ohne besondere Bedeutung sind. In seinen vielen Arbeiten über die Platinorkommen im Ural hat nun L. DUPARC¹⁾ mit aller Sicherheit zeigen können, daß das Muttergestein des Platins im Ural ganz überwiegend ein basisches Gestein der Peridotitfamilie, der Dunit, ist. Es ist auch gelungen, das Platin im Muttergestein selbst nachzuweisen. Nach N. WYSSOTSKY²⁾ konnte nach Analysen verschiedener Forscher von 25 untersuchten Duniten nur in 3 Platin in nachweisbarer Menge gefunden werden, und zwar 18,6—46,0 Doli pro 100 Pud.³⁾

CONRADI²⁾ fand in einer Reihe Dunite, auf denen die primären Lagerstätten sich befanden, in 35 % der untersuchten Proben im Mittel 0,98 Doli pro 100 Pud und in 65 % nur Spuren, das heißt im Durchschnitt 0,34 Doli pro 100 Pud. In den primären Lagerstätten selbst in 65 % durchschnittlich 3,4 Doli pro 100 Pud. Durch eine Überschlagsberechnung schätzt DUPARC⁴⁾ den durchschnittlichen Platinmetallgehalt der Dunite auf 0,17—0,011 g im m³, wobei das spezifische Gewicht der Dunite 2,95 ist.⁵⁾

Die Dunite sind ultrabasische Gesteine, die ausschließlich Olivin und Chromit enthalten, und zwar Olivin 97—99 %, Chromit 1—3 %, wobei die Zusammensetzung des Olivins zwischen Fe_2SiO_4 , $8\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ und Fe_2SiO_4 , $11\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ schwankt. Das Platin ist selten, es kommt entweder in idiomorphen Kristallen in Kontakt mit dem Olivin vor oder aber in Verbindung mit dem Chromit. Der Plattingehalt der aus dem Gestein extrahierten Chromitkörner kann recht groß sein, ist aber sehr wechselnd.

Nach DUPARC¹⁾ enthalten auch gewisse andere Vertreter der

¹⁾ Vgl. besonders: L. DUPARC und M. N. TIKONOWITCH, *Le Platine et les Gîtes Platinifères de l'Oural et du Monde*. Genève 1920, wo auch vollständiges Literaturverzeichnis.

²⁾ Die Platinseifengebiete von Iss und Nijny-Taguil im Ural, *Mémoires du Comité géologique de Russie, Nouvelle série*, livre 62.

³⁾ 1 Pud à 40 Pfund à 32 Loth à 3 Solotnik à 96 Doli = 16,379 kg.

⁴⁾ l. c. S. 210.

⁵⁾ Nach E. BEHRLE, *Z. f. angew. Chem.* 37 (1924), 1830 war die Durchschnittsausbeute im Ural 2,18 g Pt pro Tonne Kies (fast ausschließlich aus dem Sande der Flüsse).

Peridotite unter Umständen Platin, aber in sehr geringer Menge. Dagegen kommen neben den Duniten als Muttergestein noch die Pyroxenite in Frage. Diese sind viel ärmer an Platin als die Dunite. Die platinführenden Pyroxenite bestehen in der Regel aus monoklinem Pyroxen, gelegentlich auch rhombischem, und Olivin; accessorisch treten Magnetit und Spinell auf, und in einigen Fällen Hornblende und Glimmer. Es ist aber zu bemerken, daß durchaus nicht alle Pyroxenite des Urals platinführend sind, sehr viele sind ganz oder fast ganz platinfrei.

Ausnahmsweise können auch Serpentine, wie auch ultrabasische Gabbros platinhaltig sein, aber als Regel gilt, daß der Gabbro praktisch platinfrei ist.

Die Reihenfolge der Verfestigung ist im Dunit: Chromeisen, Osmiridium und Iridium, Gold, verschiedene Ferroplatine, Olivin. In den Pyroxeniten: Magneteisen, Olivin, Pyroxen, Platin. Hier ist also das Platin das letzte Verfestigungsprodukt des Magmas.

Es ist noch zu bemerken, daß sowohl die Dunite wie die Pyroxenite oft mehr oder weniger serpentinisiert sind.

Über das Vorkommen des Platins in Columbia¹⁾ ist weniger bekannt. Sehen wir vorläufig von den neu entdeckten Platinvorkommen in Transvaal ab, so bildeten diese Vorkommen die größten der Welt nach denen im Ural. Das Platin befindet sich hier in Sanden und Kiesen in gediegenem Zustand verteilt, wobei man als schwere Bestandteile in den Sanden außer Platin Gold, Chromit, Magnetit und Ilmenit findet. Das Muttergestein ist nicht bekannt, doch kommen in der Gegend basische Eruptive vor, und es wird behauptet, daß Platin in den Gängen von Pyroxengesteinen und in den Peridotiten gesehen worden ist.

Außerdem ist Platin gefunden in British Columbia in schwarzen Sanden, deren Ursprung peridotitisch ist. In Quebec ist es gefunden worden in Verbindung mit Serpentin und Chromit²⁾, und in der Literatur gibt es eine Reihe Angaben über Vorkommen ähnlichen Ursprungs.

Nach den letzten Untersuchungen von R. GANS, C. KRUG und E. HEUSELER³⁾ sind eine Reihe deutscher Paläopikrite platinhaltig, und zwar bis zu 0,4 g pro Tonne Gestein.

¹⁾ Vgl. O. STUTZER, *Metall und Erz* 21 (1924), 349.

²⁾ Vgl. *Minerals of the Empire*, British Empire Exhibition, Wembley 1924.

³⁾ Mitt. aus den Laboratorien der Preuß. Geol. Landesanstalt, Heft 3 (1922), 19 Seiten.

Die genetischen Verhältnisse der neuentdeckten Vorkommen in Transvaal sind in geochemischer Beziehung von außerordentlichem Interesse. Es kommt das Platin hier größtenteils in Verbindung mit Noriten vor.

Die Erforschung der Lagerstätten durch PERCY A. WAGNER¹⁾ zeigt uns die Verknüpfung des Platins einerseits mit typischen Noriten und deren sulfidischen Erzbegleiter, anderseits mit eisenreichen Duniten (Hortonoliten), ferner mit pegmatitischen Facies und mit Kontaktgesteinen. Von besonderem, praktischen Interesse für die künftige wirtschaftliche Gestaltung der südafrikanischen Platinproduktion erscheint H. MERENSKIS²⁾ Entdeckung und Erschließung außerordentlich ausgedehnter Vorkommen platinhaltiger Noritvarietäten.

Weiterhin finden sich in Südafrika³⁾ noch platinreiche Quarz-Brecciengänge, deren Genesis noch nicht völlig geklärt erscheint.

L. DUPARC⁴⁾ vergleicht in einem kürzlich erschienenen Aufsatz die Vorkommen im Ural und in Transvaal. Er hebt hervor, daß das Platin hier zum Teil in noch basischeren Gesteinen als im Ural vorkommt.

Wir sehen somit, daß die größten Vorkommen von gediegenen Platinmetallen primär mit basischen Eruptivgesteinen im Zusammenhang stehen.⁵⁾

Es wurde bereits erwähnt, daß die Platinmetalle teilweise auch chalkophile Tendenzen erkennen lassen. Wir finden sie in sulfidischen Lagerstätten, besonders in Sudbury (Canada), wo sie ein wertvolles Nebenprodukt bei der Aufarbeitung der Nickel-Kupfer-

¹⁾ Vgl. PERCY A. WAGNER, *South African Journal of Science* 20 (1923), 223; *Trans. geol. Soc. South Africa* 28 (1925), 83; *South Afric. Journ. of Industries* 1925, *Industries Bulletin Series*, Bulletin Nr. 102; *South Africa Dep. of Mines and Industries, Geological Survey Mem. No. 24* (1926); *Economic Geology* 21 (1926), 109—134, 243—270. Ref.: E. KAISER, *Neues Jahrb. f. Min.* 1925 IIA 230.

²⁾ *Ztschr. d. Deutsch. Geol. Ges. A.* 78 (1926), 296.

³⁾ Vgl. P. A. WAGNER, *The South African Journal of Industries*, Dezember 1923. *Industries Bulletin Series*, Bulletin Nr. 101.

⁴⁾ *Bull. Suisse de Min. et Pétr.* 5 (1) (1925), 147. Ref.: A. L. SIMON, *The Mining Magazine* 35 (1926), 90.

⁵⁾ Auf das Auftreten von Platin in Sedimentgesteinen soll hier nicht eingegangen werden. Eine Zusammenstellung der Literatur hierüber findet man in: F. W. CLARKE, *The Data of Geochemistry*, *U. S. Geol. Survey Bull.* 770 (1924), 720.

erze bilden.¹⁾ Hier wurde auch das Mineral Sperrylith, PtAs_2 , zuerst entdeckt.²⁾

Wir kennen noch eine Reihe weiterer sulfidischer Vorkommen. In Norwegen wurden sie von J. H. L. VOGT³⁾ in den Nickel-Magnetkieslagerstätten von Ringerike nachgewiesen. Diese Lagerstätten sind nach VOGT⁴⁾ in geologischer Beziehung mit denen in Sudbury fast identisch.

Nach T. L. WALKER⁵⁾ enthalten die Sudbury-Erze: Murray Mine: 4,20 g Pt pro Tonne und 1 g andere Platinmetalle; Copper Mine 15 g Platinmetalle pro Tonne. Der Nickelstein von Ringerike enthält nach VOGT³⁾ 2,6 g Pt pro Tonne, während der Nickelstein von Evje (Norwegen) nach einer Handelsanalyse³⁾ etwa 3 g Platin pro Tonne aufweisen soll. Wie in Canada bilden die Platinmetalle auch in den norwegischen Nickelwerken ein wertvolles Nebenprodukt.

Es ist deshalb so ausführlich auf die bisher bekannten Platinvorkommen eingegangen, erstens um einen Überblick darüber zu gewinnen, wo wir in Norwegen mit Aussicht auf Erfolg nach Vorkommen der Platinmetalle suchen müssen, zweitens um zu zeigen, wie wechselnd der Gehalt eines und desselben Vorkommens sein kann, und wie außerordentlich gering die in den primären Lagerstätten im allgemeinen vorkommenden Mengen sind.

Die mikro-dokimastische Methode zur Bestimmung geringer Mengen Platin in Gesteinen und Mineralen.

Nach den bisher bekannten Methoden zur Bestimmung der Platinmetalle, ist die Ermittlung des geringen Plattingehaltes ihrer Muttergesteine mit großen Schwierigkeiten verbunden. Vor allem muß sehr viel Material eingesetzt werden. Im allgemeinen muß irgendeine Art der Konzentrierung vorausgehen, damit die Edelmetalle so weit angereichert werden, daß der Nachweis des Platins überhaupt gelingt.⁶⁾

¹⁾ Vgl. Anmerkung ²⁾, Seite 4.

²⁾ H. L. WELLS, *Amer. Journ. of Science* [3] 37 (1889), 67.

³⁾ *Ztschr. f. prakt. Geologie* 1902, 258.

⁴⁾ *Ztschr. f. prakt. Geologie* 1893, 125.

⁵⁾ *Amer. Journ. of Science* 1 (1896), 110.

⁶⁾ Die Arbeit von R. GANS, C. KRUG und E. HEUSELER (l. c.) ist mir erst nach dem Abschluß der experimentellen Untersuchungen zugänglich gewesen. Sie können nach der von ihnen vorgeschlagenen Methode 0,0025 mg Pt

Außerdem sind die Methoden sehr zeitraubend und teilweise wenig zuverlässig. Das Studium der Arbeiten von F. HABER und J. JAENICKE¹⁾ über die Bestimmung geringer Goldmengen in Salzlösungen, hat mich nun auf den Gedanken gebracht, für die Ermittlung geringer Platinmengen in Gesteinen ein ähnliches Verfahren auszuarbeiten. HABER und JAENICKE gründen ihre quantitative Bestimmung des Goldes auf die Ausmessung eines mikroskopischen Goldkornes. Diese Methode wurde zuerst von V. GOLDSCHMIDT, Heidelberg²⁾ vorgeschlagen, später von MÜNSTER³⁾ und WAGONER⁴⁾ zur Bestimmung des Goldgehaltes des Meeres verwendet.

HABER und JAENICKE gehen bei ihren Untersuchungen so vor, daß das Gold zuerst als Sulfid mit einer großen Menge Bleisulfid zusammen gefällt wird. Der Niederschlag wird nun unter Zusatz von Bleioxyd und Borax angesotten. Die Kupellation wird in einem unglasierten, dünnwandigen Porzellantiegel ausgeführt, wobei nach Beginn der Verschlackung das Garsieden durch Aufblasen von Sauerstoff herbeigeführt wird. Dabei schwimmt der Bleiregulus in der Bleioxydschlacke, deren Temperatur so tief gehalten werden kann, daß der Angriff des Porzellans durch die Schmelze minimal wird. Das Ansieden wird nur so weit getrieben, bis der Bleiregulus etwa die Größe eines Stecknadelkopfes erreicht hat. Dieser Regulus wird nun aus der Schlacke entfernt und in einem dünnwandigen Porzellan-schälchen abgetrieben. Die erhaltene Goldperle wird unter dem Mikroskop aus der Schlacke herauspräpariert und in einer Borsäureperle rundgeschmolzen. Die Borsäureperle wird auf einem Objektträger in Wasser gelöst und die Goldperle unter dem Mikroskop ausgemessen. Nach dieser Methode gelingt es, Goldmengen bis zu 10^{-9} g Gold hinab mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Über das genaue Verfahren muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden.⁵⁾

noch befriedigend scharf bestimmen. Dabei wird das Platin teils auf nassem, teils auf trockenem Wege angereichert, und nach L. WÖHLER und A. STEMPEL (*Ztschr. f. Chem. u. Industrie d. Koll.* 1910, S. 243) colorimetrisch bestimmt.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 156.

²⁾ *Z. anal. Chem.* 16 (1877), 439, 449; 17 (1878), 142; *Z. f. Krist.* 9 (1878), 571.

³⁾ *Norsk Teknisk Tidsskrift* 10 (1892), 1.

⁴⁾ *Trans. Amer. Inst. Min. Eng.* 31 (1901), 806.

⁵⁾ l. c. ¹⁾ sowie F. HABER, *Naturw.* 14 (1926), 405; F. HABER, J. JAENICKE und F. MATTHIAS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1926), 153; *Ber.* 59 (1926), 1641.

Nachdem ich mich dazu entschlossen hatte, die Ermittlung des Platingehalts durch das Ausmessen einer mikroskopischen Perle auszuführen, konnte von vornherein mit sehr geringen Mengen gearbeitet werden. Es wurde stets 1 g des zu untersuchenden Materials verarbeitet. Um noch 0,1 g Platin pro Tonne finden zu können, muß eine Perle von 10^{-7} g noch genau bestimmt werden können. Diese Perle hat einen Diameter von $21 \cdot 10^{-4}$ cm und es lassen sich selbstverständlich noch weit kleinere Perlen genau ausmessen.

Tabelle 1.

Nr.	Probe	Untersucht g	Ag in 1 g
1	Probierblei, unbekannter Herkunft (von der Firma Nerlien in Oslo bezogen) .	0,9	$7,8 \cdot 10^{-6}$
2	Probierblei (id.), andere Probe	1,25	$5,6 \cdot 10^{-6}$
3	Bleiglätte, für Probieranalyse (von Nerlien bezogen)	2	$2,5 \cdot 10^{-6}$
4—5	Desgl., andere Probe	2	$1,7 \cdot 10^{-6}$
6	Bleiacetat, krist., D. A. B. 5 (Merck) . .	2	$0,13 \cdot 10^{-6}$
7	Bleiacetat p. a. (Merck)	2	$0,09 \cdot 10^{-6}$
8—9	Bleiacetat, p. a. (Merck)	2	$0,0035 \cdot 10^{-6}$
	andere Probe	2	$0,006 \cdot 10^{-6}$

Vorbedingung für das Gelingen des Verfahrens sind sehr weit gereinigte Reagenzien. In der vorstehenden Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Prüfung einiger Bleipräparate auf ihren Silbergehalt aufgeführt.

Zum Vergleich sei angeführt, daß F. HABER, J. JAENICKE und F. MATTHIAS¹⁾ im Probierblei von der Firma KAHLBAUM bezogen, $80,4—41,5 \cdot 10^{-6}$ g Ag pro g Blei fanden. Die reinste untersuchte Probe: Blei „Kahlbaum“ in Stangen enthielt $15,71—4,20 \cdot 10^{-9}$ g Ag pro g Blei.

Das Vorgehen bei der Untersuchung der Bleipräparate soll weiter unten beschrieben werden.

Der geringe Silbergehalt des Bleiacetats p. a. von MERCK störte weiter nicht, und es wurde bei den weiteren Untersuchungen stets mit diesem Präparat gearbeitet.

Bei der üblichen Bestimmung der Edelmetalle auf trockenem Wege wird die gepulverte und geröstete Gesteinsprobe mit Bleiglätte, Borax und Soda unter Zugabe eines Reduktionsmittels für

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 181.

die Reduktion des Bleioxyds zu Blei verschmolzen. Die Zusammensetzung der Schmelze ist beispielsweise ¹⁾:

Gesteinsprobe	10 g,
Bleiglätte	20 g,
Soda	10 g,
Borax	5 g,
Kaliumbitartrat	1,4 g

Beim Arbeiten mit Bleiacetat ist es selbstverständlich nicht notwendig, noch Kaliumbitartrat zuzusetzen, da das Bleiacetat bei der Zersetzung genügend Kohlenstoff für die Reduktion zu metallischem Blei liefert. Es ist auch eine Schmelze der obenstehenden Zusammensetzung bei geringen Substanzmengen nicht dünnflüssig genug. Die Schmelze muß so dünnflüssig sein, daß die Gesamtmenge des Bleis sich zu einem Regulus auf dem Tiegelboden ansammelt, und an der Tiegelwandung dürfen keine Bleitropfen haften bleiben. Es wurde deshalb eine größere Menge Borax genommen und statt Soda das leichter schmelzbare Kalium-Natrium-Carbonat. Die folgende Zusammensetzung der Schmelze hat sich bewährt:

Gesteinsprobe	1 g,
Bleiacetat, p. a.	2 g,
Kalium-Natrium-Carbonat, p. a.	2 g,
Borax, geschmolzen, gepulvert	2 g.

Die feinst verriebene Gesteinsprobe²⁾ wird mit den obenstehenden Reagenzien innig vermischt und in einem kleinen, unglasierten Porzellantiegel (Rosetiegel) am Luft-Gasgebläse zum Schmelzen gebracht. Dabei ist einige Vorsicht geboten, da die Mischung beim Erhitzen Wasserdampf und andere Gase abgibt, was leicht zu einem Verspritzen Anlaß gibt. Man erhitzt deshalb zuerst bei aufgesetztem Deckel von oben und steigert allmählich die untere Wärme, bis man mit der vollen Flamme des Gebläses erhitzt. Der Aufschluß ist nach 10—15 Minuten bereits beendet; die Schmelze soll dabei dünnflüssig und klar sein, und an der Tiegelwandung sollen keine Bleiperlen haften. Ein zu langes Erhitzen ist zu vermeiden, da dann der Tiegelboden leicht durchgefressen wird, bzw. Sprünge erhält.

¹⁾ Vgl. L. CAMPREDON, Guide pratique du chimiste métallurgiste, 3^{ème} édition (Paris 1923), S. 723.

²⁾ Die Proben wurden meistens durch 3—4000 Maschen pro cm² gesiebt.

Man läßt den Tiegelinhalt erkalten, zerschlägt den Tiegel und befreit den Bleiregulus soweit wie möglich von anhaftenden Schlackenteilen. Der Bleiregulus, der etwa 0,8—0,9 g wiegt, wird nun in einem unglasierten Porzellanschiffchen unter Zusatz von 0,1—0,2 g geschmolzener, gepulverter Borsäure auf dem Gebläse unter Aufblasen von Sauerstoff angesotten. Ich habe es vorgezogen, statt einen Porzellantiegel bzw. eine Porzellanschale, wie sie HABER und JAENICKE bei ihrer Goldbestimmung verwenden, ein Porzellanschiffchen zu nehmen, wobei man durch entsprechende Neigung des in einer Tiegelzange gehaltenen Schiffchens den Bleiregulus bequem hin- und herfließen läßt. Es wird dadurch eine zu starke örtliche Erhitzung vermieden, und es läßt sich am Schlusse des Erhitzens der Bleiregulus, wenn er etwa die Größe eines Stecknadelkopfes erreicht hat, durch Neigen des Schiffes bequem von der Hauptmenge der Schlacke trennen.

Ein größerer Gehalt des Bleiregulus an unedlen Metallen kann unter Umständen den Treibprozeß erschweren. Man gibt in diesem Falle noch etwas Borsäure hinzu, um die Verschlackung zu erleichtern. Bei einiger Übung erkennt man sofort am Aussehen des Bleiregulus beim Aufblasen von Sauerstoff, ob unedle Metalle vorhanden sind; man setzt dann zweckmäßig sofort mehr Borsäure hinzu. Das Aufleiten des Sauerstoffs muß so gehandhabt werden, daß das Abtreiben des Bleiregulus nicht allzu rasch erfolgt. Wenn der Bleiregulus anfängt, Nebel von Bleioxyd auszustoßen, ist die Sauerstoffzufuhr zu stark; das Abtreiben von 0,8—0,9 g Blei sollte in etwa $1\frac{1}{2}$ —2 Minuten erfolgen.

Die kleine Bleiperle wird jetzt von der Schlacke befreit und in einer dünnwandigen, unglasierten Porzellanschale der Berliner Porzellanmanufaktur, wie sie auch von HABER und JAENICKE verwendet werden, abgetrieben. Das Abtreiben der letzten Bleimenge erfolgt ebenfalls auf dem Gebläse; man entfernt sofort nach dem Blicken das Schälchen, falls auch eine Bestimmung des Silbers erfolgen soll.

Man findet ohne Schwierigkeit unter dem Binokularmikroskop die kleine Edelmetallperle, die sich in einer etwas dunkler gefärbten Delle in der Schlacke befindet. Das Aussehen des Kornes und eine vorläufige Ausmessung im auffallenden Licht gibt schon gewisse Anhaltspunkte für den Platingehalt. Bei sehr geringer Platinmenge, wo die Perle wesentlich aus Silber besteht, ist sie rund und silberglänzend. Ist der Platingehalt der Perle etwas größer, ist ihre

Oberfläche mehr oder weniger kristallinisch ausgebildet. Es kommt mitunter vor, daß in der Umgebung der Platin-Silberperle violettrote Schlieren auftreten. Diese Schlieren wurden sowohl bei synthetischen Platin-Silberperlen als auch bei einigen aus gewissen Peridotiten erhaltenen beobachtet. Das Auftreten dieser Schlieren ist etwas von der Temperatur beim Abtreiben des letzten Bleirestes abhängig, und wird besonders beobachtet, wenn die Porzellanschale nicht sofort nach dem Blicken von der Flamme entfernt wird.

Eine Ermittlung des Platingehaltes der Platin-Silberperle aus der Farbe und Struktur des Kornes, sowie aus der Farbe der Kapellengrube, wie sie von K. WAGENMANN ¹⁾ in Vorschlag gebracht wurde, ist bei diesen kleinen Perlen völlig ausgeschlossen. Auch bei größeren Mengen dürfte es unzulässig sein, die Farbe der Kapellengrube für eine quantitative Bestimmung heranzuziehen, da die Farbe in hohem Maße von den unedlen Metallen, die während des Treibens verschlackt werden, beeinflußt wird. C. KRUG ²⁾ hat zeigen können, daß die Struktur des Kornes auch nicht für den Platingehalt als maßgebend angesehen werden darf.

Bei größeren Platinmengen ist das erhaltene Edelmetallkorn nicht mehr rund, sondern mehr oder weniger flach, buckelig und teilweise kristallinisch. Eine Schätzung des Platingehalts nach Größe und Struktur des Kornes im auffallenden Licht in der Schlacke kann deshalb bei Mengen von $1 - 20 \cdot 10^{-6}$ g Fehler bis zu 1000%₀ veranlassen.

Sehr oft kommt es vor, daß kleine Perlen in der Schlacke untersinken, in welchem Fall eine Schätzung der Größe ebenfalls nicht zu einem brauchbaren Resultat führt.

Es ist deshalb in allen Fällen notwendig, die Edelmetallperle aus der Schlacke zu entfernen. Sie wird zu diesem Zwecke mit Hilfe eines kleinen Stahlmeißels mit anhaftenden Schlackenteilen herauspräpariert und kann nun, falls sie genügend rund ist, direkt im durchfallenden Licht unter dem Mikroskop mit Hilfe eines Okularmikrometers ausgemessen werden. ³⁾

¹⁾ Metallurgische Studien über deutsche Platin-(Silber-Gold-)Vorkommen, Abhandlungen aus dem Institut für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie der Königlichen Technischen Hochschule zu Aachen, Band II, Heft 4 (1919), 64 Seiten.

²⁾ R. GANS, C. KRUG, E. HEUSELER, l. c.

³⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung der Herren F. HABER und J. JAENICKE über die im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie ausgeführten Versuche führt das Ausmessen des mit anhaftenden Schlackenteilen auspräparierten Goldkorns direkt zu richtigen Resultaten.

Im allgemeinen ist die Perle aber so stark deformiert, daß ein Ausmessen ohne Umschmelzen nicht in Frage kommt. HABER und JAENICKE¹⁾ überführen die herauspräparierte Goldperle zum Zwecke des Umschmelzens auf eine kleine Borsäureperle, die sich auf einem Quarzfaden befindet. Die Borsäureperle wird im Gebläse kurz erhitzt, und die Goldperle durch Auflösen der Borsäure im Wasser freigelegt.²⁾

Trotz des hohen Schmelzpunktes des Platins läßt sich, wie die Versuche gezeigt haben, ein Rundschmelzen des Kornes in der Borsäureperle in der Gebläseflamme erreichen. Durch das vorhandene Silber und die immer noch zurückgebliebene Bleimenge³⁾ wird der Schmelzpunkt so stark herabgesetzt, daß das Metall schmilzt. Durch die isolierende Wirkung des Quarzstabes wird auch eine sehr hohe Temperatur der Borsäureperle erreicht, die nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes des reinen Platins liegen dürfte.⁴⁾

Falls auch eine Bestimmung des Silbergehalts erfolgen soll, ist bei diesem Rundschmelzen größte Vorsicht geboten, da das Silber bei der hohen Temperatur in Borsäure löslich ist. Es wird sogar diese Tatsache für die Trennung des Silbers vom Platin verwertet, worauf weiter unten eingegangen wird.

Die Trennung des Silbers vom Gold in der Gold-Silberperle bewirken HABER und JAENICKE¹⁾ auf nassem Wege mit Salpetersäure. Dieses Verfahren scheint für die Trennung des Silbers vom Platin nicht in Frage zu kommen, da das Platin, wenn es mit einem in Salpetersäure löslichen Metall legiert ist, in Salpetersäure ebenfalls erheblich löslich ist. Später haben HABER und JAENICKE die Trennung des Silbers vom Gold durch eine verlängerte Erhitzung

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 167.

²⁾ Durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Geh. Rat HABER und des Herrn Dr. JAENICKE hatte ich Gelegenheit, die praktische Ausführung dieser Methode im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie persönlich zu verfolgen, sowie selbst einige Versuche anzustellen. An dieser Stelle möchte ich auch Herrn Dr. K. QUASEBARTH meinen besten Dank aussprechen für die Bereitwilligkeit, mit welcher er mich in die praktischen Handgriffe der Methode einführte.

³⁾ Welch große Mengen Blei von den Edelmetallkörnern unter Umständen zurückgehalten werden können, geht deutlich aus der Arbeit von W. TRUTHE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 154 (1926), 413 hervor.

⁴⁾ Über die Temperatur des Bunsenbrenners vgl. man F. HABER, *Thermodynamik technischer Gasreaktionen* (München und Berlin 1905), Seite 280, wo auch ausführliches Literaturverzeichnis.

des Edelmetallkorns in der Schlacke bewirken können. Dabei wurde bei einer Menge von etwa 10^{-7} g Au und 10^{-7} g Ag die Gesamtmenge des Silbers durch 5 Min. Kupellationsverlängerung bei $1060-1080^{\circ}$ abgetrieben. Handelt es sich um die Scheidung einer Legierung Ag: Au wie 1:100, so läßt sich die Scheidung durch Zugabe einer Spur Borax zur Schlacke durch eine Erhitzungsdauer nach dem Blick von $1\frac{1}{2}-2$ Min. erreichen.¹⁾

Eine große Reihe von Versuchen, die Scheidung des Silbers vom Platin auf ähnliche Weise zu erreichen, haben nicht zum Ziele geführt. Bei den tieferen Temperaturen kann das Platin-Silberkorn nicht zum Schmelzen gebracht werden, weshalb das Silber von der festen Legierung teilweise verdampft, teilweise von der umgebenden Schlacke aufgenommen wird, aber auch zu einem großen Teil im Edelmetallkorn zurückbleibt. Geht man mit der Temperatur höher, so finden Verluste an Platin durch Verdampfen statt.²⁾

Auch bei einigen Gold-Silberlegierungen gelang es mit Mengen von der Größenordnung 10^{-5} g bis 10^{-6} g nach dieser Methode nicht, zu reproduzierbaren Werten zu gelangen.

Das Schmelzen des Platinsilberkorns in der Borsäureperle im Gebläse ließ sich aber zu einer Methode der Trennung des Silbers vom Platin ausarbeiten. Das erhaltene Platin-Silberkorn wird, wie oben beschrieben, auf die Borsäureperle gebracht und im Gebläse kurz erhitzt. Die Edelmetallperle wird durch Lösen der Borsäure in Wasser auf einem Objektträger freigelegt und genau gemessen. Jetzt wird die Perle wiederum mit Borsäure auf dem Quarzstab eine Minute lang erhitzt und wieder gemessen. Durch den Angriff der Borsäure ist etwas Silber in Lösung gegangen, und der Diameter der Perle hat abgenommen. Das Schmelzen in Borsäure und Ausmessen der Perle wird jetzt so oft wiederholt, bis der Diameter sich nach einem Erhitzen von einer Minute nicht mehr ändert. Ist man so weit, so bemerkt man auch, daß die Perle ein deutlich kristallinisches Gefüge erhalten hat. Ihr Schmelzpunkt wird in der Borsäureperle im Gebläse nicht mehr erreicht, und sie erleidet unter Umständen beim Erstarren eine geringfügige Deformation, die aber

¹⁾ Diese beiden Angaben verdanke ich ebenfalls einer freundlichen Privatmitteilung der Herren F. HABER und J. JAENICKE über die im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie ausgeführten Versuche.

²⁾ Über die Gewichtsabnahme des Platins bei hohem Erhitzen vgl. *Journ. Ind. and Engin. Chem.* 1911, 686; Bureau of Standards 1915, Nr. 254; 1916, Nr. 280.

bei der Ausmessung nicht weiter stört.¹⁾ Die folgende Tab. 2 mag diesen Scheidungsvorgang deutlich illustrieren.

Tabelle 2.

$0,75 \cdot 10^{-6}$ g Pt, $0,56 \cdot 10^{-6}$ g Ag.

Behandlung	Diameter	Bemerkung
In der Schlacke im auffallenden Licht	$65 \cdot 10^{-4}$ cm	} Krist. Gefüge
In der Schlacke im durchfallenden Licht (herauspräpariert)	$71 \cdot 10^{-4}$ cm	
Nach $\frac{1}{2}$ Min. in Borsäure	$59 \cdot 10^{-4}$ cm	Glatt, rund
" 1 " " " "	$51 \cdot 10^{-4}$ cm	" "
" 1 " " " "	$47 \cdot 10^{-4}$ cm	" "
" 1 " " " "	$41 \cdot 10^{-4}$ cm	Krist. Gefüge
" 1 " " " "	$41 \cdot 10^{-4}$ cm	Schwach deform.

In der folgenden Tab. 3 sind einige Versuche über die Bestimmung des Platins allein und bei Gegenwart von Silber nach der eben geschilderten Methode angeführt. Es wurde dabei so vorgegangen, daß eine Lösung von Platin in möglichst edelmetallfreiem Blei hergestellt wurde. Verschiedene Mengen dieser Platinlösung wurden abgewogen und mit einer ebenfalls abgewogenen Menge von silberhaltigem Blei zusammen abgetrieben. Die Bestimmung erfolgte weiter wie oben beschrieben. Die Darstellung der Lösung von Platin im Blei erfolgte in der Weise, daß eine bekannte Menge Bleiacetat p. a. mit Soda und Borax unter Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in verdünnter Lösung von bekannter Stärke in einem Sandtiegel im Ofen verschmolzen wurde. Das erhaltene Blei wurde rasch zum Erstarren gebracht und gewogen. Als silberhaltiges Blei diente Probe Nr. 2 in Tab. 1 mit $5,6 \cdot 10^{-6}$ g Ag pro g Pb.

Tabelle 3.

Zugesetzt:		Gefunden:
Platin	Silber	Platin
$1,50 \cdot 10^{-6}$ g	—	$1,48 \cdot 10^{-6}$ g
$1,50 \cdot 10^{-6}$ g	—	$1,48 \cdot 10^{-6}$ g
$1,50 \cdot 10^{-6}$ g	—	$1,34 \cdot 10^{-6}$ g
$0,75 \cdot 10^{-6}$ g	—	$0,78 \cdot 10^{-6}$ g
$0,75 \cdot 10^{-6}$ g	$0,56 \cdot 10^{-6}$ g	$0,74 \cdot 10^{-6}$ g
$0,75 \cdot 10^{-6}$ g	$0,56 \cdot 10^{-6}$ g	$0,70 \cdot 10^{-6}$ g
$0,30 \cdot 10^{-6}$ g	$0,56 \cdot 10^{-6}$ g	$0,32 \cdot 10^{-6}$ g

¹⁾ Die Temperatur ist beim Erhitzen in der Borsäureperle höher als bei den Scheidungsversuchen durch einfaches Erhitzen in der Schlacke. In der Borsäureperle ist aber das Platin von der Luft abgeschlossen, und die Versuche zeigen, daß in diesem Fall kein Verlust an Platin eintritt.

Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Bestimmung des Goldgehalts einer Lösung von Gold im Blei, ähnlich dargestellt wie die Platin-Bleilösung. Dabei wurden die Goldperlen ohne Umschmelzen mit den anhaftenden Schlackenteilen im durchfallenden Licht ausgemessen. Die schwankenden Werte ergeben sich aus dem Umstand, daß das Silber nicht entfernt wurde.

Tabelle 4.

Bestimmung des Goldes in mit Gold geimpftem Blei.

Blei abgewogen in g	Gold gef. in g	Gold pro g Blei
0,75	$1,28 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$
1,0	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$
0,2	$0,32 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$
0,2	$0,30 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$
0,5 { (unter Zusatz von 0,56— 10^{-6} g Silber) ¹⁾	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$

Bei der Berechnung des Gewichts der Edelmetallperlen nach dem Diameter ist es zweckmäßig, sich das Gewicht als Funktion des Diameters graphisch darzustellen. Benutzt man für die beiden Koordinatenachsen eine logarithmische Teilung, so wird die Kurve durch eine gerade Linie dargestellt. Bezeichnet die X-Achse das Gewicht und die Y-Achse den Diameter der Metallkugeln, so ist der Tangens des Winkels, den die Kurven mit der X-Achse bilden, stets gleich $\frac{1}{3}$ entsprechend dem Umstand, daß der Diameter in das Gewicht mit der dritten Potenz eingeht, und wir erhalten für die verschiedenen Dichten eine Schar paralleler Linien.

Nachdem es sich gezeigt hatte, daß die quantitative Bestimmung des im Blei vorhandenen Platins nach dieser Methode mit hinreichender Genauigkeit erfolgen kann, wurden eine Reihe Versuche unter Zusatz bekannter Mengen Edelmetall in Form von Lösungen zu einer Mischung folgender Zusammensetzung ausgeführt.

Bleiacetat, krist. p. a.	2 g
Kalium-Natrium-Carbonat p. a.	2 g
Borax	2 g

Die Mischungen wurden, wie oben beschrieben, geschmolzen und das Edelmetall wie üblich ermittelt. Es wurde dabei mit Zusätzen von 10^{-5} bis 10^{-7} g Edelmetall gearbeitet. In allen Fällen wurde die zugesetzte Menge wiedergefunden.

¹⁾ Bei diesem Versuch wurde das Silber durch Schmelzen in der Borsäureperle entfernt, weshalb dieser Wert für den Goldgehalt den richtigen darstellt.

In Tab. 5 sind einige Zahlen enthalten, die bei großen Zusätzen erhalten wurden. Dabei wurden die auspräparierten Perlen direkt gemessen, ohne daß ein Umschmelzen zuerst erfolgte. Die Zahlen sind deshalb wegen des geringen Silber- und Bleigehalts etwas zu hoch.

Tabelle 5.

Zusatz von Edelmetall als Lösung. Die Perlen wurden ohne Umschmelzen direkt gemessen.

	Zugesetzt in g	Gefunden in g
Platin	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$2,55 \cdot 10^{-6}$
„	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$
„	$11,16 \cdot 10^{-6}$	$13,20 \cdot 10^{-6}$
Gold	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
„	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
„	$10,61 \cdot 10^{-6}$	$11,60 \cdot 10^{-6}$

Die Möglichkeit, daß größere Mengen Platin in der Schlacke zurückbleiben können, ist von K. WAGENMANN¹⁾ diskutiert worden, und es gelang ihm auch zu zeigen, daß der Fehlbetrag mit zunehmender Menge des vorhandenen Eisenoxys größer wird. Bei seinen Versuchen betrug der Fehlbetrag für Platin im ungünstigsten Fall -8% , für Silber $-6,9\%$ und für Gold $-64,5\%$. Die Fehler, die durch Zurückhalten des Edelmetalls durch die eisenoxydreiche Schlacke entstehen können, sind also nur beim Gold erheblich. Bei Zusatz von 1 g Eisenoxyd zu der oben erwähnten Mischung konnten keine erheblichen Verluste an Platin festgestellt werden. Es sollen jedoch die Versuche über den Einfluß verschiedener Oxyde auf das quantitative Ausbringen des Platins sowie der anderen Platinmetalle fortgesetzt werden. Das Osmiridium geht jedenfalls nur zu einem geringen Teil in den Bleiregulus.²⁾

Eine weitere Fehlerquelle bildet die Möglichkeit, daß fremdes Edelmetall während der Untersuchung in die Analyse hereinkommen kann. Bekanntlich hat diese Tatsache früher zu manchen Trugschlüssen Anlaß gegeben. GANS, KRUG und HEUSELER³⁾ konnten im geglühten Laboratoriumstaub der Preußischen geologischen Landesanstalt $0,003-0,005\%$ Platin nachweisen. Danach sollte in einem Milligramm $0,03-0,05 \cdot 10^{-6}$ g Platin vorhanden sein; das ist eine Größenordnung, die bei unseren Versuchen das Resultat vollständig

¹⁾ l. c.

²⁾ Nach einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn P. WENGER, Genf.

³⁾ l. c.

verfälschen kann. Die Analysen sollten deshalb ausschließlich in mit Platin nicht verseuchten Räumen ausgeführt werden. In ihren Arbeiten weisen auch HABER, JAENICKE und MATTHIAS ¹⁾ darauf hin, daß die meisten Materiale goldhaltig sind, sogar Glas, das nach ihren Versuchen 10^{-9} g Gold und $0,26-0,56 \cdot 10^{-6}$ g Silber pro g enthält.

Der Platin- und Silbergehalt einiger norwegischer Gesteine und Minerale.

(Vorläufige Angaben).

Die nachstehend angeführten Zahlen möchte ich noch als vorläufige aufgefaßt wissen. Es liegen von jeder Probe bis jetzt nur eine bis zwei Bestimmungen vor, und sie sollen noch durch weitere Parallelbestimmungen sichergestellt werden. Immerhin geben die bereits vorliegenden Ergebnisse ein ganz gutes Bild über die Mengenverhältnisse. Es ist zu bemerken, daß die Zahlen derart zustande gekommen sind, daß die nach dem Abtreiben des Silbers zurückgebliebene Edelmetallperle einfach als aus Platin bestehend angenommen wurde. Sind in der Perle die niederen Homologen (Ru, Rh, Pd) in größerer Menge vorhanden, so sollten die Zahlen kleiner sein (Dichte). Nun liegen von den aus basischen Eruptiven stammenden Platinen eine Reihe von Analysen vor, nach welchen in allen Fällen das Platin stark überwiegt. ²⁾

Nur in den sulfidischen Vorkommen der Nickel-Kupfer-Lagerstätten tritt das Palladium, soweit bis jetzt bekannt, mehr in den Vordergrund. Ich möchte deshalb nur für die beiden Pegmatitminerale, Tantalit und Ilmenorutil die Möglichkeit hervorheben, daß andere Platinmetalle als das Platin eventuell der Menge nach überwiegen können. Die Tatsache, daß geringe Mengen der Platinmetalle in einem Mineral der Restkristallisationen nachgewiesen sind, deutet darauf hin, daß bei der Ausscheidung der Hauptmenge der im Magma vorhandenen Platinmetalle zusammen mit den basischen Differentiationsprodukten eine geringe Menge immer noch im Magma zurückbleibt, die sich dann möglicherweise in den Pegmatitmineralen wieder anreichert. Dafür spricht auch die Tat-

¹⁾ l. c. S. 169.

²⁾ Vgl. L. DUPARC et M. N. TIKONOWITCH, l. c.; H. C. HOLTZ, La Composition des Principaux Minerais de Platine de l'Oural, Thèse, Genève 1911; F. W. CLARKE, l. c. S. 718.

sache, daß W. und I. NODDACK¹⁾ in einem aus norwegischem Columbit erhaltenen ekamanganhaltigen Endprodukt Platin gefunden haben, und zwar nach ihren Angaben berechnet: $0,1-1,0 \cdot 10^{-6}$ g Platin in 1 g Columbit.

Tabelle 6.

Platin- und Silbergehalt norwegischer Gesteine und Minerale.

Nr.		In 1 g vorhanden	
		Platin in 10^{-6} g	Silber in 10^{-6} g
1	Olivinfels 5, Rödbergvik, Sunnmøre . . .	0,74	?
2	" 5, " " . . .	n. best.	ca. 1,0
3	" 4, " " . . .	"	0,7
4	" 9, " " . . .	0,32	?
5	" 1, " " . . .	0,2—0,3	?
6	" Storuren, Ytterdalen, Sunnmøre . . .	0,28	n. gef.
7	" " " " " " . . .	< 0,2	0,2
8	" Svarthammeren, Rellingfeltet, Sunnmøre . . .	< 0,3	0,3
9	Eklogit, Syltefjord, Sunnmøre . . .	?	0,3
10	Chromit im Eklogitpegmatit, Sunnmøre . . .	0,24	?
11	Sagvandit, zu Grus zerfallen, Balsfjord, südl. v. Tromsø . . .	0,65	?
12	Pneumatolyt. Kontaktzone gegen Sagvandit .	1,25	n. gef.
13*)	" " " " " " . . .	1,24	n. gef.
14	Kontaktzone von Chloritschiefer gegen Sagvandit .	0	n. gef.
15*)	" " " " " " . . .	< 0,01	n. gef.
16	Jacupirangit, Kodal . . .	?	1,2
17	" " (0,5 g untersucht) . . .	< 0,1	0,6 (?)
18	" " (0,2 g ") . . .	?	1,2
19	Nickelerz, Espedalen, Jotunheimen . . .	0,32	0,5
20	" " andere Probe . . .	0,11	1,0
21	Kupferkies } in einem Quarzgang der Molybdän-	n. best.	11,5
22	Magnetkies } gruben, Knaben, Vestagder		
23	Samarskit, Bröggerhullet, Tollåsen, Dillingö, Östfold . . .	?	4,4
24	Samarskit, Bröggerhullet, Tollåsen, Dillingö, Östfold . . .	?	4,0
25	Ilmenorutil, Evje, Setesdal . . .	< 0,1	0,1—0,2
26	Tantalit, Skogböle, Finland . . .	0,6	0,6
27	Nordmarkit, Nordmarken bei Oslo . . .	?	0,1
28	" " " " " " . . .	?	0,1
29	Biotitgranit, Røken, Oslofjord . . .	?	0,3
30*)	Peridotit, Seiland, Insel unweit Hammerfest, Finnmark . . .	0,29	9,4
31*)	Hornblendegabbro als Ganggestein des Peri- dotits Nr. 30, Seiland . . .	0,74	3,5
32*)	Hornblendepegmatit als Ganggestein des Peri- dotits Nr. 30, Seiland . . .	0,08	2,5

*) Die mit einem Stern bezeichneten Gesteine Nr. 13, 15, 30, 31, 32 wurden nach der gleichen Methode vom Herrn T. BARTH analysiert.

¹⁾ Metallbörse 16 (1926), 2129; zitiert nach dem Referat *Chem. Zentralblatt* 1926, II, 1938.

Die in den norwegischen Olivinfelsen gefundenen Platingehalte sind größer, als man nach den Angaben DUPARC's erwarten sollte. Sie sind ungefähr von derselben Größenordnung wie die der deutschen Paläopikrite.¹⁾ Das Vorkommen des Platins im Chromit des Eklogitpegmatits steht mit den Befunden DUPARC's in bestem Einklang. Bemerkenswert ist der Platingehalt des Sagvandits und besonders seiner Kontaktzone²⁾.

Es sind noch in einer Reihe weiterer Proben Platinmetalle mit Sicherheit nachgewiesen; die quantitative Bestimmung ist aber noch nicht erfolgt:

im: Peridotit des Pyroxenitgebietes Espedalen.

Peridotit, Rusteggen, Jotunheimen.

Sagvandit.

Olivinfels, Leirungsvand, Gjendin, Jotunheimen.

„ Honnekleiv, Austagder.

„ Rauhammeren, Valdersflya, Jotunheimen.

Serpentin, Alvdal, Österdal.

Olivinpyroxenit, Rusteggen, Jotunheimen.

Pyroxenite, Espedalen, mehrere Proben.

Nickelerz, Espedalen, mehrere Proben.

Die Gehalte eines und desselben Vorkommens sind recht verschieden, eine Tatsache, die auch mit den im Ural und in Deutschland gemachten Erfahrungen im Einklang steht. Die Verteilung kann deshalb keine homogene sein, und es muß gerade als der größte Nachteil der beschriebenen Methode betrachtet werden, daß eine Durchschnittsprobe schwer erhalten werden kann. Dem kann man nur durch mehrere Bestimmungen abhelfen, und die rasche Durchführung jeder Analyse erlaubt es ja auch, in kurzer Zeit eine große Reihe Analysen auszuführen.

Wie erwähnt, bilden die hier mitgeteilten Resultate nur die ersten vorläufigen Ergebnisse der Untersuchungen, die sowohl was die Methodik anbelangt als auch hinsichtlich der zu untersuchenden Gesteine und Minerale weitergeführt werden. Insbesondere soll auch versucht werden, die Methodik auf das Bestimmen der anderen Platinmetalle auszudehnen, und auch ihre gegenseitige Beeinflussung bei der Kupellation und den anderen Operationen soll untersucht werden.

¹⁾ Vgl. GANS, KRUG, HEUSELER, l. c.

²⁾ Über Sagvandit vgl. T. BARTH, *Norsk geol. Tidsskrift* 9 (1927), 271.

Die vorliegenden Untersuchungen sind auf Vorschlag von Prof. V. M. GOLDSCHMIDT im mineralogischen Institut der Universität Oslo unternommen worden. Sie sind zum größten Teil mit Hilfe der Mittel von „Statens Råstoffkomité“ ausgeführt worden.

Herrn Professor GOLDSCHMIDT bin ich an erster Stelle für wertvolle Ratschläge, sowie für die zweckmäßige Auswahl der zu untersuchenden Gesteine und Minerale zu Dank verpflichtet.

Ferner möchte ich den Herren Geh. Rat Prof. F. HABER, Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, und Dr. J. JAENICKE für ihr freundliches Entgegenkommen meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Den Herren Proff. L. DUPARC und P. WENGER, Genf, bin ich für wertvolle Privatmitteilungen über die dokimastische Methode zur Bestimmung der Platinmetalle, sowohl als für ihr großes Entgegenkommen bei einem Aufenthalt als Gast der „École de Chimie“, Genf, im Sommer 1926, zu lebhaftem Dank verpflichtet. Bei dieser Gelegenheit habe ich das dort übliche Verfahren der dokimastischen Methode zur Bestimmung der Edelmetalle kennen gelernt, sowohl als die im Laboratorium des Herrn DUPARC ausgearbeiteten, vorbildlichen Methoden ihrer quantitativen Analyse.

Oslo, Mineralog. Institut der Universität, Dezember 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1927.

Zur Photochemie der Alkali- und Erdalkalijodide.

Von HANS STOBBE und FRANZ KARL STEINBERGER.

Mit 5 Figuren im Text.

Während die photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in wäßriger Lösung¹⁾ bei Gegenwart von Luft sicher im Sinne der Gleichung



verläuft, ist die wohl zuerst von PAYEN²⁾ und von VIDAÜ³⁾ beobachtete Photolyse neutraler jodwasserstoffsaurer Salze ihrem Wesen nach noch nicht eindeutig geklärt. Löw⁴⁾ ermittelte, daß auch hier der Sauerstoff der Luft an der Reaktion beteiligt sei. Nach BATTANDIER⁵⁾ sollen hauptsächlich die „Säuren der Luft“ die Photolyse infolge Freiwerdens von etwas Jodwasserstoffsäure bewirken. Nach DOWNES und BLUNT⁶⁾ läge umgekehrt eine Oxydation des Kations vor, ohne daß Säuren dazu nötig seien. HUGHES⁷⁾ hält die Gegenwart von Wasser für erforderlich; trockenes Kaliumjodid würde nicht zersetzt. STRAUB⁸⁾ findet, daß Zusätze von fluorescierenden Substanzen (Eosin)

¹⁾ LEEDS, *Pharm. Journ. Trans.* [3] 9 (1879), 1017. *Journ. Am. Chem. Soc.* 2, 249, 270. *Chem. News* 42 (1880), 147. — *J. B.* 1879, 182; 1880, 195. — RIDEAL, *Chem. News* 70 (1894), 90. — v. HEMPTINNE, *Z. phys. Chem.* 26 (1898), 728. — PINNOW, *Ber.* 34 (1901), 2528. — PLOTNIKOW, *Z. phys. Chem.* 58 (1907), 214. — WINTHER, *Kgl. Danske Videnskab. Selsk. Math. Fys. Meddelelsen* II, 2 (1920). — Über die Einwirkung des Lichtes auf Jodwasserstoffgas, s. LEMOINE, *Compt. rend.* 85 (1877), 144; *Ann. Chim. Phys.* [5] 12 (1877), 145. — BODENSTEIN, *Z. phys. Chem.* 22 (1897), 23; 61 (1908), 447; 119 (1926), 123. — COEHN u. STUCKARDT, *Sitz.-Ber. K. Ges. d. Wiss. Göttingen Math.-Phys. Kl.* 1916. — *Zbl.* 1916, II, 453.

²⁾ *Compt. rend.* 61 (1865), 466, 512.

³⁾ *Journ. de Pharm. et de Chim.* 4. Ser. 20 (1874), 349.

⁴⁾ *Z. f. Chem. (N. F.)* 5 (1870), 625. — *Z. anal. Chem.* 1870, 251.

⁵⁾ *Journ. de Pharm. et de Chim.* 4. Ser. 24 (1876), 214. — *Z. anal. Chem.* 1877, 114.

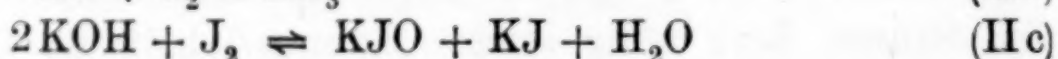
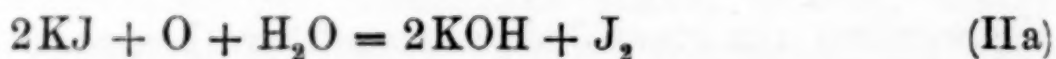
⁶⁾ *Proc. of the Roy. Soc.* 29 (1880), 219. — *Analyst* 1880, 79. — *J. B.* 1880, 1138.

⁷⁾ *Phil. Mag.* 35 (1893), 531.

⁸⁾ *Arch. exp. Path. u. Pharm.* 51 (1904), 383.

die Photolyse der Kaliumjodidlösungen beschleunigen. Ross¹⁾ macht nach Versuchen am Aluminiumlichtbogen außer den Strahlen selbst, vor allem die hierbei gebildeten Stickoxyde und das Ozon für die Photolyse verantwortlich. KAILAN²⁾ mißt die Zersetzungsgeschwindigkeiten von Alkali- und Erdalkalijodidlösungen unter dem Einfluß des Ultraviolettlichtes (Quarz-Quecksilberlampe) und der weit weniger wirksamen Radiumstrahlen. Eine Verminderung der Jodabscheidung sei hauptsächlich auf eine Abnahme des gelösten Luftsauerstoffs zurückzuführen; das nebenher gebildete Wasserstoffsuperoxyd spiele bei diesem Vorgange eine nur untergeordnete Rolle.

Um zwischen diesen recht abweichenden Deutungen eine Entscheidung zu treffen, mußten vornehmlich zwei Überlegungen Platz greifen. Sind die Kohlensäure oder die „Säuren der Luft“ ausschlaggebend, dann liegt auch in den bestrahlten Alkalijodidlösungen eine Zersetzung von freiem Jodwasserstoff vor. Wird dagegen das gelöste Salz selbst durch die Strahlungsenergie gespalten, so ist ein anderer Gang der Reaktion nach den Gleichungen II (a–d) zu erwarten.



Den ersten Anstoß zu der vorliegenden, auch das geologische Gebiet streifenden Untersuchung verdanken wir Herrn Geheimrat RINNE, der bei der Diskussion nach einem von STOBBE in der Chemischen Gesellschaft zu Leipzig gehaltenen Vortrage über die „Photochemie der Alkyljodide“³⁾ die Frage aufwarf, ob das Fehlen des Jods in den Staßfurter Salzlagerstätten etwa auch photochemischen Einflüssen zuzuschreiben sei.

Untersuchungsmethoden.

Der Verlauf der Photolyse der Metalljodide wurde durch Titrieren des in Freiheit gesetzten Jods mit einer 0,00359-normalen Thiosulfatlösung verfolgt. Dazu wurden Büretten mit $\frac{1}{100}$ cm³-Teilung benutzt. Wo größte Genauigkeit erforderlich war, kam

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28 (1906), 786.

²⁾ *Wiener Monatsh.* 33 (1912), 71; 34 (1913), 1209, 1245.

³⁾ *Z. f. wiss. Phot.* 20 (1920), 57.

als Indicator Benzol¹⁾ zur Verwendung; Stärke hingegen da, wo große Geschwindigkeit der Titration wichtiger und wo beispielsweise ein veränderliches Gleichgewicht, wie zwischen Jod und Hypojodit zu bestimmen war.

Als Lichtquelle diene das Sonnenlicht oder eine HERÄUS'sche Quarz-Quecksilberlampe. Sollten die Resultate in mehreren an der Quarzlampe nebeneinander in gleichem Lampenabstand belichteten Lösungen miteinander verglichen werden, so wurden die Plätze der Gefäße nach gleichen Belichtungszeiten vertauscht.

Die Rolle des Sauerstoffs.

Gegenüber der Annahme von Ross sollte zuvörderst gezeigt werden, ob zur Photolyse die Gegenwart des Sauerstoffs wirklich erforderlich ist. Zu diesem Zwecke wurden neutrale $n/2$ -Kaliumjodidlösungen in zugeschmolzenen Uviolglasröhren (durchlässig bis $270\ \mu\mu$) unter drei verschiedenen Bedingungen während $3\frac{1}{2}$ Sommermonaten dem Sonnenlichte ausgesetzt.

1. Im Vakuum. Die mit der Lösung beschickten Rohre an der Wasserstrahlpumpe bis auf 12 mm Druck evakuiert, dann zugeschmolzen und belichtet. Keine Jodabscheidung.

2. Mit großem Luftraum über der Flüssigkeit. Die Lösungen färbten sich bei der Belichtung gelb, behielten aber nach kurzer Zeit den einmal erreichten hellen Farbton bei. Unter Wasser geöffnet, stieg die Flüssigkeit in den Röhren empor. In einem Rohre wurde vermittels einer Hempelbürette das Volumen des verbrauchten Gases gemessen.

Luftvolumen vor der Belichtung $= 12,30\ \text{cm}^3$

Während der Belichtung absorbiertes Teil $= 2,60\ \text{cm}^3$

Da hiernach 21,14% des Gesamtluftvolumens absorbiert waren und der Gehalt der Luft an Sauerstoff 20,99 Volumprozent beträgt, ist also der gesamte Sauerstoff zur Photolyse verbraucht worden.

3. Nach kurzem Einleiten von Sauerstoff. Schnelle Jodabscheidung der Lösung im Lichte.

Aus diesen drei Versuchen folgt, daß die Anwesenheit von Sauerstoff für die Kaliumjodidzersetzung unerläßlich ist.

¹⁾ MORIDE, *Compt. rend.* 35 (1852), 789; *Journ. prakt. Chem.* 58 (1853) 317; SCHWEZOW, *Z. anal. Chem.* 44 (1905), 85; MARGOSCHES, *Z. anal. Chem.* 44 (1905), 392; STOBBE u. SCHMITT, l. c.

Der Betrag der Jodabscheidung hängt von der Sauerstoffkonzentration ab. Nach Verbrauch des verfügbaren Sauerstoffs kommt die Reaktion zum Stillstand. —

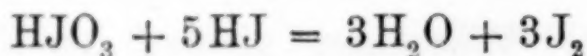
Belichtung neutraler Alkalijodidlösungen.

Verläuft die Reaktion nach den Gleichungen II (a—d), so durften in den belichteten Lösungen neben freiem Jod und Trijodid auch Hypojodit und Hydroxylionen vermutet werden. Als Endprodukt mußte Jodat zu finden sein.¹⁾

Die Prüfung auf OH'-Ionen erfolgte mit Lackmus, Phenolphthalein oder Rosolsäure. Mit letzterer sind OH'-Ionen noch in Konzentrationen von 1 mal 10^{-7} n deutlich erkennbar (vgl. FRIEDLÄNDER-SALM'sche Tabelle).

Prüfung auf Hypojodit. Da dieses nur vorübergehend anwesend sein konnte und da es nach TOPF (l. c.) mit Thiosulfat in alkalischer bzw. neutraler Lösung anders als in saurer Lösung reagiert, wurde zuerst immer eine Probe der Reaktionsflüssigkeit direkt nach vollendeter Belichtung titriert, eine zweite Probe dagegen erst nach dem Ansäuern. Ein Mehrverbrauch von Thiosulfat in saurer Lösung läßt auf Anwesenheit von Hypojodit schließen, soweit er nicht auf Rechnung von gleichfalls vorhandenem Jodat kommt.

Prüfung auf Jodat. Jodat wird in neutraler oder alkalischer Lösung durch Thiosulfat nicht zersetzt. Erst beim Ansäuern der belichteten Lösung würde es nach der bekannten Gleichung



unter Jodabscheidung zerfallen und somit durch Titration bestimmt werden können. Man mußte daher die belichtete Flüssigkeit zuerst unter Zusatz von Stärke titrieren, dann nach Entfärbung ansäuern und das hierbei etwa auftretende Jod nochmals titrieren. Diese Methode gestattet den Nachweis von Jodat noch in Konzentrationen unter 5×10^{-6} n.

¹⁾ Über die Gleichgewichte zwischen Jod, Hypojodit, Alkali und Jodid vgl. SCHÖNBEIN, *Journ. prakt. Chem.* **84**, 385; *J. B.* **1861**, 132. — TOPF, *Z. anal. Chem.* **28** (1887), 163. — LONNES, *Z. anal. Chem.* **33** (1894), 417. — SCHWICKER, *Z. phys. Chem.* **16** (1895), 303. — PECHARD, *Compt. rend.* **128** (1899), 1453. — FÖRSTER u. MÜLLER, *Z. Elektrochem.* **8** (1902), 921. — FÖRSTER u. GYR, *Z. Elektrochem.* **9** (1903), 1. — SAMMET, *Z. phys. Chem.* **53** (1905), 641. — BOUGAULT, *Compt. rend.* **164** (1917), 949.

Die Titrationen sind möglichst schnell auszuführen, da sich die Gleichgewichte zwischen den Komponenten während der Titration verschieben (vgl. BOUGAULT, l. c.).

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse dreier Versuchsreihen niedergelegt.

I. Versuche in Quarzröhren an der Quarz-Quecksilberlampe.

II. Versuche in Uviolglasröhren im Sonnenlicht.

III. Versuche in gewöhnlichen Glasröhren im Sonnenlicht.

Tabelle 1.

Versuche in Quarzröhren an der Quarz-Quecksilberlampe.

Temperatur 30—38°. 4—5 Amp.

5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L.

1	2	3	4 A	5 B	6 C
1. n/2-KJ	2 ³ / ₄ Stdn.	neutral	0,11	—	0,13
2. n/2-KJ	5 "	"	0,14	—	0,16
3. n/2-KJ	6 "	"	0,18	—	0,26
4. n/2-KJ	30 ¹ / ₂ "	"	0,31	—	0,37
5. n/2 NaJ	30 "	"	0,27	—	0,34
6. n/2-NaJ	30 "	"	0,38	—	0,43
7. n/10-KJ	5 "	"	0,08	—	0,08
8. n/20-KJ	5 "	"	0,06	—	0,06
9. n/50-KJ	5 "	"	0,03	—	0,05

Tabelle 2.

Versuche in Uviolglasröhren im Sonnenlicht.

5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L.

1	2	3	4 A	5 B	6 C
1. n/2-KJ	7 Tage	neutral	0,13	—	0,14
2. n/2-KJ	12 "	"	0,31	—	0,34
3. n/2-KJ	40 "	"	0,72	—	—
4. n/2-KJ	147 "	schw. alkal.	0,95	—	1,02
5. n/2-NaJ	150 "	"	1,85	—	1,92
6. n/2-NaJ	150 "	neutral	1,90	—	—
7. n/2-MgJ ₂	140 "	schw. alkal.	1,29	—	1,30

Tabelle 3.

Versuche in gewöhnlichen Glasröhren im Sonnenlicht.

5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L.

1	2	3	4 A	5 B	6 C
1. n/2-KJ	147 Tage	schw. alkal.	0,89	—	0,94
2. n/2-KJ	147 "	"	0,88	—	0,95
3. n/2-MgJ ₂	150 "	"	1,28	—	1,38
4. n/2-NaJ	148 "	neutral	1,22	—	1,27

Nach den beiden ersten Spalten (Konzentration der Lösungen, Belichtungszeiten) findet man in Spalte 3 die Reaktion der belichteten Lösungen. Spalte 4 (unter *A*) gibt an, wieviel cm³ Thios.-L. auf 5 cm³ der belichteten Lösungen kommen. Spalte 5 (unter *B*) enthält die cm³ Thios.-L., die zur Titration des bei nachträglichem Ansäuern ausgeschiedenen Jods verbraucht wurden, also das Ergebnis der Jodatprobe. Spalte 6 (unter *C*) gibt die Anzahl cm³ Thios.-L. an, die zur Titration von 5 cm³ der direkt mit Salzsäure angesäuerten Lösung verbraucht wurden.

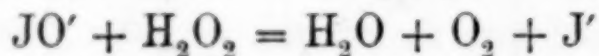
Aus den Tabellen ersieht man, daß der Thiosulfatverbrauch unter *C* fast immer größer ist als unter *A*. Oft ist die Differenz innerhalb der Fehlergrenzen. Da jedoch der Mehrverbrauch regelmäßig bei *C* liegt, muß man das Entstehen sehr geringer Mengen Hypojodit annehmen. Ein Nachweis des Hypojodits mit anderen Mitteln, wie durch Indigoentfärbung oder mit Hilfe des DUBOSQ'schen Colorimeters, war allerdings bei den geringen Konzentrationen nicht möglich. Jodat war bei keinem Versuch entstanden. Ebenso war freies Alkali bei keinem der in Quarzgefäßen angestellten Versuche nachweisbar; sehr geringe Mengen wurden bei einigen Versuchen in Glas-, bzw. Uviolgefäßen nach sehr langer Sonnenbelichtung beobachtet. Da nun hiernach für unsere Photoreaktion die Gleichungen II a—d nicht ohne weiteres anzunehmen sind, haben wir zu ermitteln versucht, ob für die Bildung des Alkalis und des Hypojodits, sowie für das Fehlen des Jodats etwa andere Ursachen maßgebend sein könnten.

Die nur mit Hilfe von Rosolsäure und nur in Glasgefäßen nachgewiesenen Hydroxylionen brauchen nicht auf photochemischem Wege entstanden zu sein, sondern können sehr wohl herrühren von dem Alkaligehalt der Glasgefäße.

Die Bildung sehr geringer Hypojoditmengen könnte, wenigstens bei den Quarzlampenversuchen, durch primäre Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd¹⁾ und Oxydation des Jods



erklärt werden, wobei allerdings wieder die von BREDIG und WALTON²⁾ studierte weitere Umsetzung



zu berücksichtigen wäre.

¹⁾ Vgl. KAILAN (l. c.).

²⁾ Z. Elektrochem. 9 (1903), 114.

Jodat, das ja aus primär gebildetem Hypojodit zweifellos entstanden sein müßte, könnte nach OERTEL¹⁾, MATHEWS und CURTIS²⁾ durch ultraviolettes Licht wieder zersetzt werden. Wir haben diese Versuche wiederholt und in Übereinstimmung mit den genannten Autoren gefunden, daß eine Jodatlösung in Quarzgefäßen vor der Quarz-Quecksilberlampe zersetzt wird. Dieser Vorgang scheint aber langsamer zu verlaufen als die Photolyse der Jodide unter sonst gleichen Bedingungen. In Uviolgefäßen bei Bestrahlung mit Sonnenlicht findet keine Zersetzung statt. Hiernach hätte man das Jodat bei den Uviolglasversuchen direkt nach der Belichtung, in den Quarzglasversuchen erst einige Zeit nach der Belichtung finden müssen. Man sieht also, daß, ebenso wie die Versuchsergebnisse selbst, auch die zuletzt erörterten Einwände keinen sicheren Anhalt für die Gleichungen II a—d bieten und daß der Lichtvorgang in den neutralen Alkalijodidlösungen, wenigstens in überwiegendem Maße auf andere Weise, vielleicht nach Gleichung I verlaufen könnte.

Anhangsweise sei noch erwähnt, daß die nur im äußersten Ultraviolett erfolgende Zersetzung des Jodats schon aus der sehr [großen] Lichtdurchlässigkeit seiner wäßrigen Lösungen und aus der nach der HARTLEY-BALYSchen Methode ermittelten Absorptionskure (Fig. 1) vorauszusehen war. —

Außer den Kalium-, Natrium- und Magnesiumjodidlösungen wurden noch solche von Caesium- und Rubidiumjodid an der Quarz-Quecksilberlampe untersucht. Es zeigte sich, daß der Wechsel des Kations keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Photolyse hat.

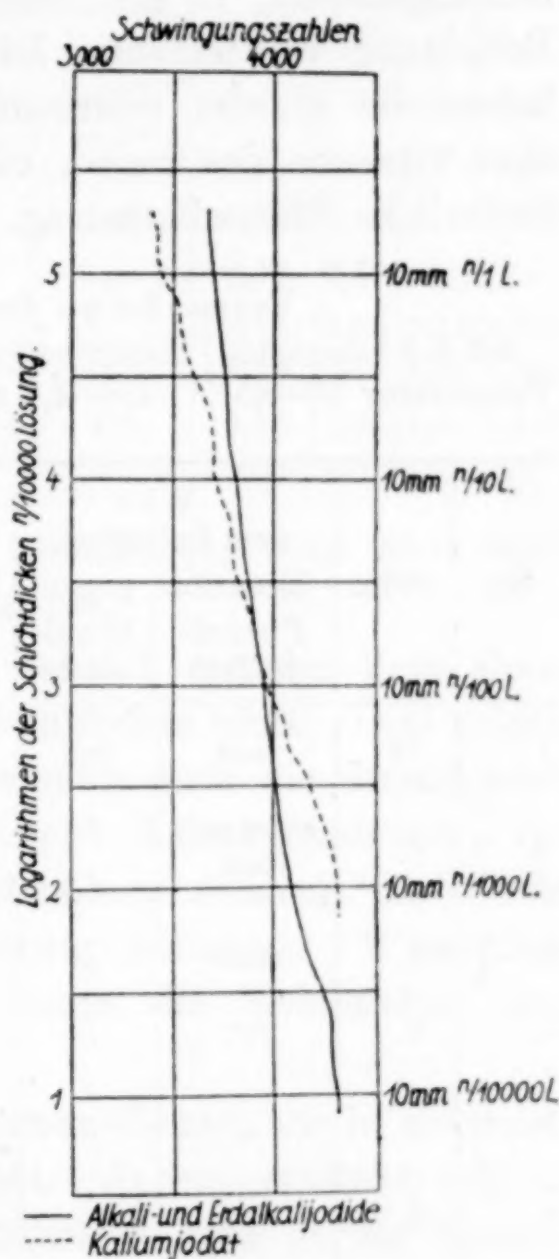


Fig. 1.

¹⁾ Biochem. Z. 60 (1914), 480. ²⁾ Journ. of Physic. Chem. 18 (1914), 641.

Belichtung alkalischer Alkalijodidlösungen.

Um festzustellen, ob die Photolyse der Alkalijodide etwa in alkalischer Lösung nach den Gleichungen II a—d erfolge, wurden die Versuchslösungen durch Soda schwach alkalisch gemacht und nach der Belichtung auf Jod, Jodat, Hypojodit und Alkali wie oben geprüft.

In den folgenden Tabellen sind in der ersten Spalte die Belichtungszeiten, in den weiteren die Alkalität vor und nach der Belichtung verzeichnet. Die Spalten unter Thios.-L. A, B und C haben die gleiche Bedeutung wie früher. X ist der berechnete, zum Titrieren des freien, nicht als Hypojodit gebundenen Jods erforderliche Thiosulfatbetrag.

Tabelle I.

Versuche an der Quarzquecksilberlampe.

n/2-KJ-Lösungen. Reaktionsgefäße: Quarzrohre mit 13 mm Durchmesser. Temperatur 30—40°. 4,4—4,6 Amp. 5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L.

Nr.	Std.	Vor dem Belichten.		Nach dem Belichten.		Thios.-L.			x
		Reaktion Phenol-phthal.	gegen Rosol-säure	Reaktion Phenol-phthal.	gegen ¹⁾ Rosol-säure	A	B	C	
1.	12	rosa	rot	neutral	neutral	0,10	—	0,15	0,093
a									
2.	8	schwach rosa	"	"	schwach alkalisch	0,13	—	0,16	0,126
b					alkalisch	0,13	—	0,17	0,124
3.	9	rosa	"	"	rot	0,11	0,06	0,21	0,104
b						0,12	0,05	0,18	0,118
4.	6	rot	"	rot	"	0,01	0,09		
a									
5.	8	"	"	"	"	0,03	0,06	0,12	0,026
b						0,04	0,06	0,12	0,037
c						0,045	0,06	0,11	0,044
6.	8	"	"	"	"	0,06	0,06	0,12	0,06
7.	5 ^{1/2}	stark alkalisch	"	stark alkalisch	"	—	0,08	0,08	—
b						—	0,06	0,06	—
8.	5 ^{1/2}	stark alkalisch	"	stark alkalisch	"	—	0,08	0,08	—
b						—	0,08	0,08	—
9.	6	"	"	rot	"	—	0,05	0,05	—

¹⁾

OH'-Konzentrationen.

Bei Versuch Nr.	Vor dem Belichten	Nach dem Belichten
1	1×10^{-4} n	1×10^{-7} n
2	1×10^{-4} bis 10^{-5} n	1×10^{-6} n
3	1×10^{-4} bis 10^{-5} n	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \times 10^{-6} \text{ n} \\ 1 \times 10^{-6} \text{ n} \end{array} \right.$

Tabelle II.

Versuche im Sonnenlicht.

n/2-Lösungen. Reaktionsgefäße: Uviolrohre mit 17 mm Durchmesser.
5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L.

Nr.	Substanz	Tage	Vor dem Belichten.		Nach dem Belichten.		Thios.-L.			x
			Reaktion gegen Phenol-phthal.	Rosol-säure	Reaktion gegen Phenol-phthal.	Rosol-säure	A	B	C	
1.	n/2-KJ	180	rot	rot	rot	rot	0,725	0,10		
2.	n/2-KJ	164	"	"	"	"	0,57	0,10		
3.	^a ^b n/2-CaJ ₂	75	"	"	—	—	2,83	0,07	3,18	2,79
							2,74	0,11	2,85	2,74
4.	n/2-CaJ ₂	126	"	"	neutral	rot	1,13	0,03	1,18	1,127

Eine Photolyse tritt also auch in alkalischer, wenn auch sehr viel langsamer wie in neutraler Lösung, ein.

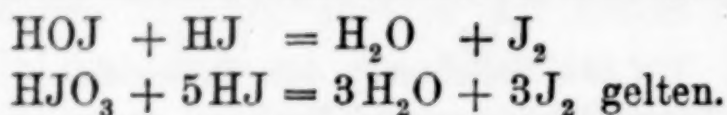
Die Alkalität der Lösungen scheint mit der Zeit abzunehmen, obwohl bei der Reaktion Alkali entstehen muß. Dies zeigen die Quarzlampenversuche 1—3 und besonders auch die Sonnenlichtversuche 1 und 2. Die schwach alkalische Kaliumjodidlösung reagierte hier nach 14tägiger Sonnenbestrahlung neutral; sie wurde von neuem alkalisch gemacht und weiter belichtet. Vermutlich wird die beobachtete Neutralisation durch die Kohlensäure der Luft hervorgerufen.

Hypoiodit und freies Jod entstehen ebenso, wie in neutraler Lösung, sie fehlen bei starker Alkalität. Jodat entsteht nur in starker alkalischer Lösung. Ist die Alkalität sehr gering (Quarzlampenversuch 1—2), so kann die Jodatbildung unterbleiben, ist sie sehr groß (Quarzlampenversuch 7—9), so setzt sich das Hypoiodit schnell zu Jodat um, das als einziges Endprodukt faßbar ist. Dieses Verhalten erklärt sich aus der bereits erwähnten photochemischen Zersetzung der Jodate. Während in schwach alkalischer Lösung die Jodatzersetzung der Jodatbildung wohl das Gleichgewicht hält, wird bei größerem Alkaliüberschuß die Jodatbildung überwiegen und die Zersetzung daneben zurücktreten.

Das gegenwärtige Prozentverhältnis der einzelnen Reaktionsprodukte läßt sich mit annähernder Genauigkeit auf folgende Weise berechnen.

Der in den Tabellen angegebene Thiosulfatverbrauch werde unter *A* mit *m*, unter *B* mit *n* und unter *C* mit *v* bezeichnet. Aus dem Werte *n* wird das gebildete Jodat berechnet. $m + n = b$.

v ist größer wie *b* und ein Maß für das während der Belichtung in Reaktion getretene Jodid, weil ja die Gleichungen



In dem Werte *m* ist außer dem freien und dem als Trijodid gebundenen Jod auch das Hypojodit mit enthalten. Dieses reagiert mit Thiosulfat nach TOPF (l. c.) nach der Gleichung:



Auf ein Molekül Hypojodit kommt also nur der achte Teil des in saurer Lösung erforderlichen Thiosulfats.

Wenn $v - n = a$, so entspricht *a* der Summe des freien Jods und des Hypojodits in saurer Lösung. $x \text{ cm}^3$ Thiosulfat seien zur Titration des freien Jods erforderlich, wobei auch das zu Trijodid gebundene Jod als freies Jod mit eingerechnet ist. Dann kommen auf das aus dem Hypojodit in Freiheit gesetzte Jod in saurer Lösung $v - n - x = a - x \text{ cm}^3$ Thiosulfat; in alkalischer Lösung dagegen nur

$$\frac{v - n - x}{8} = m - x \text{ cm}^3.$$

$$x = \frac{8m - v + n}{7}.$$

Für die Versuche an der Quarz-Quecksilberlampe (I).

Nr.	Substanz	Stunden	Prozente Jod in		
			freiem Jod	Jodat	Hypoiodit
1.	n/2-KJ	12	76,5	—	23,46
2.	a	8	{ 88,1	—	11,9
	b		{ 84,35	—	15,65
3.	a	9	{ 75,9	7,3	16,8
	b		{ 89,4	6,1	4,5
5.	a	8	{ 49	18,9	32,1
	b		{ 63,3	17,1	19,6
	c		{ 77,4	17,5	5,1
6.	"	8	85,7	14,3	—
7.	a	5 1/2	{ —	100	—
	b		{ —	100	—
8.	a	5 1/2	{ —	100	—
	b		{ —	100	—
9.	"	6	—	100	—

Für die Versuche im Sonnenlicht.

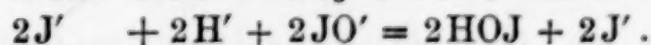
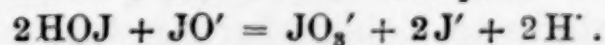
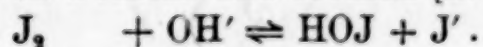
Nr.	Substanz	Tage	Prozente Jod in		
			freiem Jod	Jodat	Hypoiodit
3. a	n/2-CaJ ₂	75	{ 94,2	0,4	5,4
b			{ 99,35	0,65	—
4.	„	126	90,4	0,4	9,2

In den vorstehenden Tabellen ist das hiernach berechnete Verhältnis der Jodgehalte in freiem Jod, in Jodat und in Hypoiodit angegeben. Dieses Verhältnis ist variabel und hängt von dem Grad der Alkalität und von der Jodidkonzentration ab.

Hiernach kann die Photolyse in alkalischer Lösung nur nach Gleichung II, a—d verlaufen.¹⁾

Dieses Ergebnis ist wichtig für die Beurteilung der Vorgänge in neutraler Lösung. Auch hier wird in untergeordneter Weise eine Reaktion nach diesen Gleichungen stattfinden. Da unzersetztes Jodid in großem Überschuß zugegen ist, muß nach Gleichung II, b ein großer Teil des ausgeschiedenen Jods als Trijodid gebunden werden (vgl. SCHÖNBEIN, l. c.); der Rest wird mit den entstandenen Hydroxylionen Hypoiodit bilden. Der Überschuß an freiem Alkali wird wohl durch die atmosphärische Kohlensäure neutralisiert.²⁾ Da nach FÖRSTER und GYR (l. c.) unterjodige Säure in praktisch neutraler oder ganz schwach saurer Lösung ziemlich beständig ist, wird Jodat nicht entstehen. Ohnehin würde, wenigstens bei den Quarzlampenversuchen, das etwa gebildete Jodat durch die ultravioletten Strahlen wieder zersetzt. Nach FÖRSTER und GYR wird auch verständlich, daß bei nachherigem Stehen im Dunkeln das in so geringer Konzentration vorhandene Hypoiodit, bzw. die unterjodige Säure sich nicht zu Jodat umsetzt.

¹⁾ Besser werden die eintretenden Reaktionen wohl wiedergegeben durch die Formulierung von FÖRSTER und MÜLLER [*Z. Elektrochem.* 8 (1902), 921]:



²⁾ Demnach müßte beim Belichten neutraler Lösungen unter Fernhaltung von Kohlensäure freies Alkali auftreten. Wenn dessen Nachweis bei den im folgenden erwähnten Versuchen nicht gelang, so liegt dies wohl daran, daß infolge der äußerst geringen Umsetzung freies Alkali nur in Spuren vorgelegen haben kann.

Einfluß der Kohlensäure und anderer schwacher Säuren auf die Photolyse der Jodide.

Da aus dem Vorangegangenen folgt, daß bei neutralen Lösungen die Gleichungen II, a—d die Reaktion nicht in ihrer Gesamtheit umfassen können, war zu prüfen, ob die schon in neutraler Lösung vorhandene, durch die atmosphärische Kohlensäure ¹⁾ vergrößerte Konzentration von Wasserstoffionen die Photolyse hervorruft, d. h.

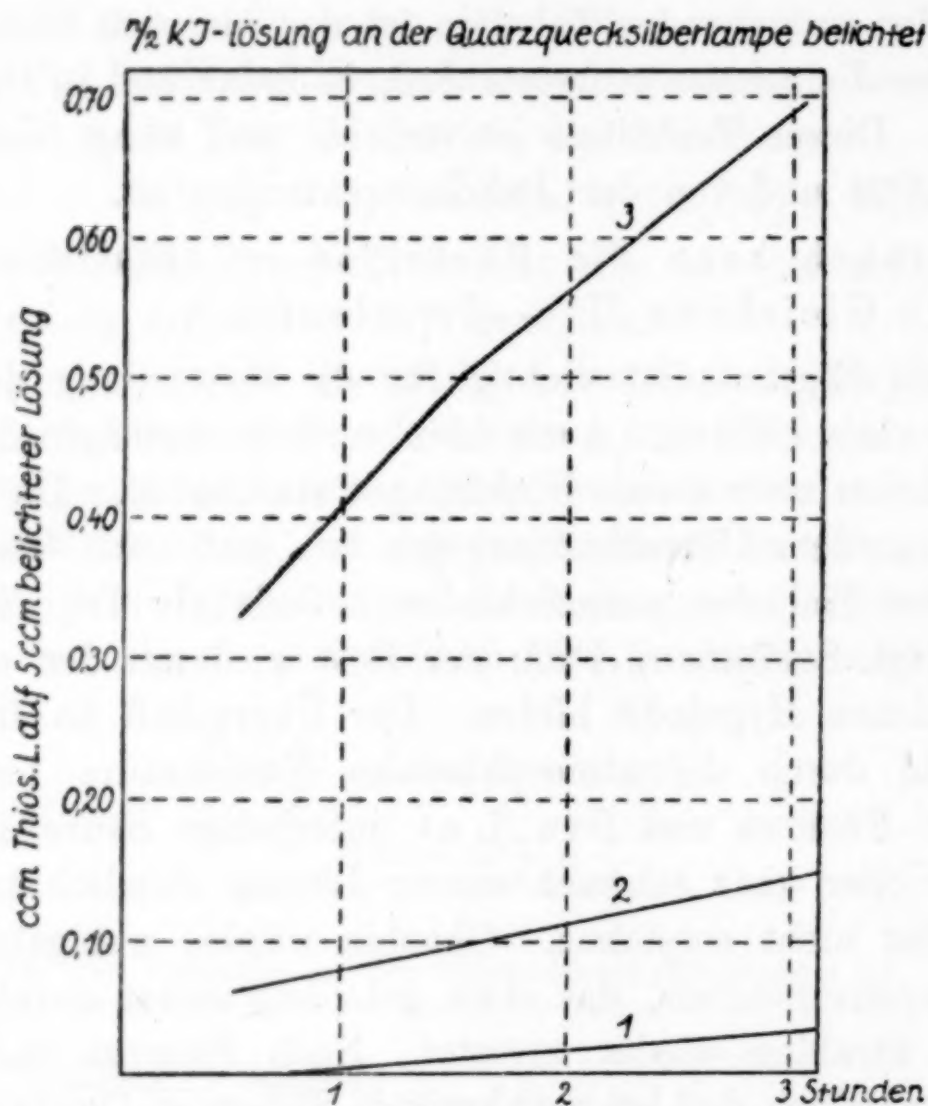


Fig. 2.

- Kurve 1. In reinem Sauerstoff.
 „ 2. In Kohlendioxyd.
 „ 3. In einem Gemisch gleicher Teile Kohlendioxyd und Sauerstoff.

ob wir es mit einer Jodwasserstoffzersetzung nach Gleichung I zu tun haben. Bei nachfolgenden Versuchen befanden sich die belichteten Lösungen entweder unter kohlensäurefreiem Sauerstoff oder unter Gemengen von Sauerstoff und Kohlensäure in wechselndem Verhältnis.

I. Versuche an der Quarz-Quecksilberlampe. In die Reaktionsflüssigkeit wurde zuerst eine Stunde im Dunkeln, dann während der gleich darauf einsetzenden Belichtung je eines der folgenden Gase eingeleitet:

¹⁾ Vgl. BATTANDIER (l. c.).

1. Sauerstoff aus einer Bombe, durch zwei Waschflaschen mit Kalilauge (1 Teil KOH auf 1 Teil H_2O) geleitet, also frei von Kohlensäure. Zwecks Sättigung mit Wasserdampf passierte das Gas noch eine Waschflasche mit destilliertem Wasser.
2. Luft, der Atmosphäre im Freien entnommen (Überschuß an Sauerstoff).
3. Ein Gemenge von Kohlensäure und Sauerstoff zu gleichen Teilen.
4. Kohlensäure aus einer Bombe, zuerst eine Waschflasche mit destilliertem Wasser passierend und nicht eigens von noch anhaftendem Sauerstoff befreit. (Überschuß an Kohlensäure).

Zur Verwendung kamen immer $n/2$ -neutrale KJ-Lösungen. Lampenabstand 8 cm^3 . Reaktionsgefäß: Quarzrohr mit 24 mm Durchmesser und doppelt durchbohrtem Stopfen für Zu- und Ableitung der Gase. Die zu titrierenden Flüssigkeitsproben wurden von Zeit zu Zeit durch das Ableitungsrohr herauspipettiert. Temperatur 20° . 4,5 Amp (vgl. Fig. 2).

5 cm^3 belichteter Lösung verbrauchten cm^3 Thios.-L. (unter A: ohne Zusatz, unter C: nach vorherigem Ansäuern titriert).

Gasatmosphäre		Min.	Thios. L. A	Min.	Thios. L. A	Min.	Thios. L. A	Thios. L. C
1. Reiner Sauerstoff	a	45	—	120	0,02	180	0,03	
	b	30	0,01	120	0,04	180	0,06	0,09
2. Atmosphärische Luft		30	0,05	85	0,08	100	0,10	0,14
Gemenge aus O_2 u. CO_2	a	35	0,33	90	0,50	180	0,69	0,70
	b	30	0,35	60	0,44	90	0,53	0,58
4. Kohlensäure (noch sauerstoffhaltig)	a	30	0,07	125	0,11	180	0,14	0,18
	b	30	0,05	120	0,10	180	0,14	0,17

II. Versuche im Sonnenlicht¹⁾ in Uviolgefäßen führten zu denselben Ergebnissen. Hierbei wurde noch besonders festgestellt, daß bei der Belichtung unter einer von Sauerstoff befreiten Kohlensäureatmosphäre die Photolyse gleich Null ist.

Einige weitere Versuche zeigten, daß bei der Belichtung in atmosphärischer Luft die Photolyse außerordentlich beschleunigt

¹⁾ Über die Ausführung dieser Versuche und über die Apparatur zur Fernhaltung des Sauerstoffs nach VON DER PFORDTEN, *Ann.* 228 (1885), 121 vgl. STEINBERGER, Diss. Leipzig 1921, S. 24—28 und die dortige Figur; ferner STOBBE, Ber. der Sächsischen Akademie der Wissenschaften, Math.-phys. Kl. 74 (1922), 242. — THORMANN, Diss. Leipzig 1912, S. 45.

wird durch die Gegenwart sehr schwacher Säuren wie Borsäure, p-Nitrophenol, Kakodylsäure, welche bekanntlich eine ähnliche Stärke besitzen wie Kohlensäure.

Die Ergebnisse dieser Versuche lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. In einer von Kohlensäure befreiten Sauerstoffatmosphäre ist die Photolyse der Alkalijodidlösungen äußerst gering, ohne doch jemals ganz zu unterbleiben.

2. Ebenso ist die Photolyse solcher Lösungen in einer von Sauerstoff befreiten Kohlensäureatmosphäre erst nach wochenlanger Belichtung nachweisbar, vielleicht wegen langsamer Sauerstoffbildung durch Photodissoziation der Kohlensäure.

3. In Gemengen von Sauerstoff und Kohlensäure wird die Photolyse der Lösungen je nach der Konzentration beider Gase mehr oder weniger beschleunigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in kohlensäurearmem Sauerstoff, sowie in sauerstoffarmer Kohlensäure wesentlich kleiner als in Gasgemengen mit weniger großen Volumdifferenzen beider Bestandteile. Es gibt demnach ein von der Konzentration beider Gase abhängiges Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit.

4. Da andere schwache Säuren, wie Borsäure, p-Nitrophenol, Kakodylsäure die Photolyse beschleunigen, ist auch die Wirkung der Kohlensäure zurückzuführen auf die von ihr veranlaßte Vermehrung der Wasserstoffionen in den Alkalijodidlösungen.

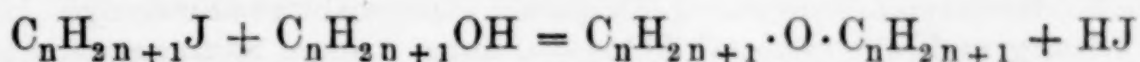
5. Die unter den gewöhnlichen Bedingungen d. h. in Gegenwart der atmosphärischen Luft stattfindende Zersetzung der neutralen Alkalijodidlösungen beruht einerseits und zwar zur Hauptsache auf einer Photolyse der jeweils immer neugebildeten Jodwasserstoffsäure¹⁾ (Gleichung I), andererseits aber auch zur Minderheit auf Teilvorgängen nach der Gleichung II, a—d.

6. In kohlesäurefreiem Sauerstoff (vgl. oben sub 1) ist die Photolyse so gering, weil aus Mangel an Wasserstoffionen die Hauptreaktion I ausbleibt und nur die Nebenreaktion II erfolgen kann.

7. Nach STOBBE und SCHMITT werden die Alkyljodide sowohl unverdünnt als auch in Benzol oder Chloroform langsamer zersetzt

¹⁾ Ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei der photochemischen Zersetzung anderer Salze vorzuherrschen. So, wenn MATHEWS und CURTIS (l. c.) berichten, daß die Photolyse der Jodate durch die Gegenwart von Kohlensäure beschleunigt wird.

als in Alkohol. Wahrscheinlich ist die beschleunigte Reaktion in alkoholischer Lösung letzten Endes auch zurückzuführen auf die Photolyse von Jodwasserstoff, der primär aus Alkyljodiden und Alkohol



entsteht. Ein solcher Vorgang würde vollkommen entsprechen der von HANS v. HALBAN und WILHELMINE GAST¹⁾ studierten Ätherbildung in neutralen alkoholischen Lösungen von Benzylchlorid, Benzylbromid, Äthylbromid und Allylbromid.

Jodidlösungen im Dunkeln.

Da Jodwasserstofflösungen²⁾ nicht nur im Lichte sondern auch im Dunkeln zersetzt werden, und da ähnliches auch für Alkalijodidlösungen bekannt ist, haben wir zwecks systematischer Prüfung dieses Vorgangs halbnormale Lösungen von Natrium-, Kalium- und Magnesiumjodid während mehrmonatiger Aufbewahrung im Dunkeln beobachtet. Hierbei zeigte sich, daß einige Proben selbst nach 4½ Monaten farblos geblieben waren, andere hingegen eine schwache Gelbfärbung angenommen hatten. Die Reaktion der letzteren, schwach zersetzten war neutral, die der farblosen, nicht zersetzten bei Prüfung mit Rosolsäure schwach alkalisch, wahrscheinlich von den Aufbewahrungsgefäßen herrührend. Diese Verschiedenheit gibt uns den Schlüssel für dieses abweichende Verhalten. In den zersetzten Lösungen werden freie Wasserstoffionen (Kohlensäure) enthalten gewesen sein, so daß ein Vorgang nach Gleichung I hat erfolgen können. In den nicht zersetzten wird die Zurückdrängung der H-Ionen diesen Vorgang verhindert haben. Hiermit scheinen auch die Beobachtungen ESCHBAUM's und CARLES' zusammenzuhängen, nach welchen die Jodkaliumzersetzung unterbleibt, wenn zur Herstellung der Lösungen ein mit Zinkstaub geschütteltes Wasser verwendet wird, oder wenn das Jodkalium Alkalicarbonat enthielt.

Die Jodwasserstoffzersetzung nach Gleichung I ist also eine Dunkelreaktion, die durch das Licht sehr wesentlich beschleunigt wird. Die Reaktion nach Gleichung IIa tritt dagegen nur im Lichte ein.

Eine photochemische Nachwirkung findet, wie die folgenden Versuche dartun, nicht statt. Im Gegenteil zeigte der Jod-

¹⁾ Z. phys. Chem. 91 (1916), 593.

²⁾ Vgl. PLOTNIKOW, l. c.

titer einiger vorher an der Sonne belichteter Lösungen nach mehrmonatiger Aufbewahrung im Dunkeln einen geringen Rückgang, ohne daß Jodat entstanden wäre.

$n/2$ -neutrale Lösungen. Lichtquelle: Quarz-Quecksilberlampe.
5 cm³ Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L., unter A ohne Säurezusatz, unter C nach vorherigem Ansäuern titriert.

	Be- lichtung	Thios.-L. A	Thios.-L. C	Nachträgliche Dunkelperiode	Thios. L. A	Thios.-L. C
$n/2$ -KJ	6 Stn.	0,18	0,26	1 Nacht	0,18	0,19
$n/2$ -NaJ	30	0,27	0,34	68 Tage	0,27	0,33
$n/2$ -KJ	$2\frac{3}{4}$ h	0,11	0,125	3 „	0,11	—
$n/2$ -NaJ	30 „	0,38	0,43	68 „	0,42	0,44

Die Zersetzung von Kaliumjodidlösungen verschiedener Konzentration.

Eine Reihe von Versuchen, bei denen neutrale $n/1$ -, $n/2$ -, $n/5$ -, $n/10$ -, $n/50$ - und $n/100$ -Kaliumjodidlösungen an der Quarz-Quecksilberlampe belichtet wurden, zeigten die in Fig. 3 wiedergegebenen Ergebnisse.

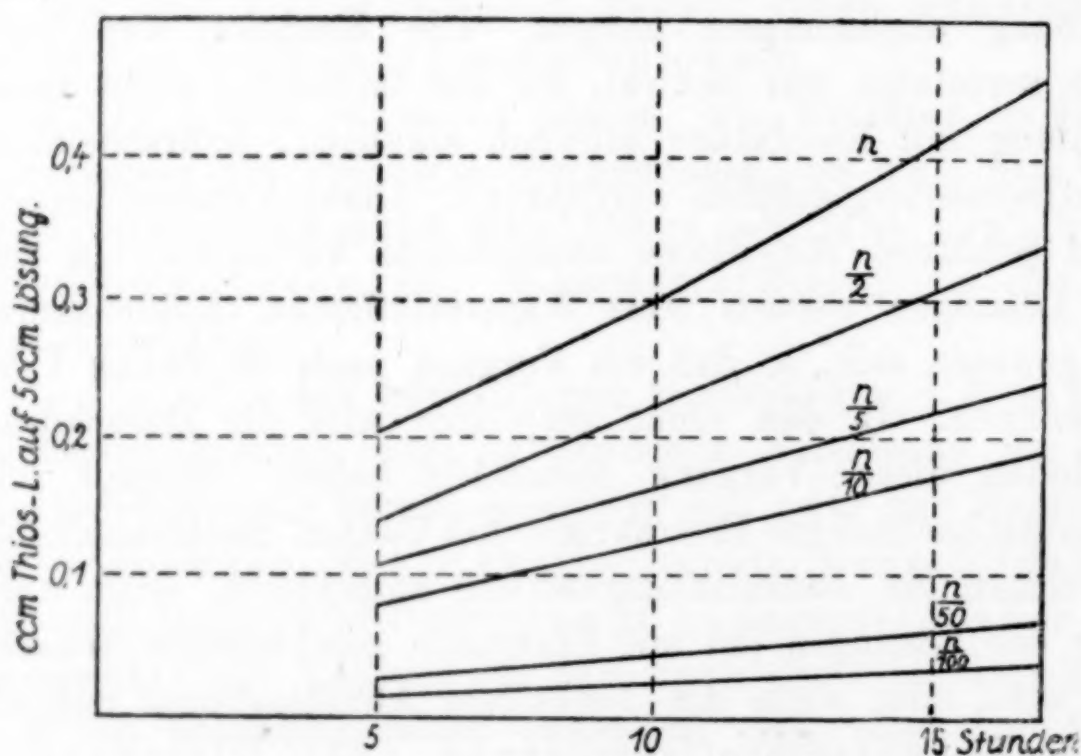


Fig. 3.

Man erkennt hieraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwar mit steigender Jodidkonzentration wächst, daß zwischen diesen beiden Faktoren aber keine Proportionalität besteht.¹⁾

¹⁾ Vgl. hierzu v. HEMPTINNE, Z. phys. Chem. 26 (1898), 729 und PLOTNIKOW, Z. phys. Chem. 58 (1907), 234.

Dies dürfte wohl in folgender Weise zu begründen sein. Wird die Jodidkonzentration sehr verdünnter Lösungen mäßig erhöht, so ist bei gleicher Lichtintensität auch die Zahl der von der Lichtwirkung betroffenen Moleküle oder Ionen in demselben Maße vermehrt. Ist die Anordnung der Moleküle jedoch bei weiterer Steigerung der Konzentration dichter geworden, so wird die Zahl der bestrahlten Moleküle nicht in demselben Maße zunehmen wie die Konzentration, daher die Zersetzung auch dieser nicht proportional sein. — Nach KAILAN verhält sich der Thiosulfatverbrauch wie die Logarithmen der Jodidkonzentrationen, wenn diese in Milligrammäquivalenten pro Liter ausgedrückt sind. Diese Regel ließ sich nicht bestätigen.

Der Reaktionsverlauf der Photolyse.

WINTHER (l. c.) hat abweichende Resultate bei der Photolyse von Jodwasserstofflösungen erhalten (Fig. 4). In einigen Fällen verlief die Reaktion nach Kurve *a*, also mit größerer Geschwindigkeit zu Beginn des Versuchs; in anderen nach Kurve *b* mit verzögerter Anfangsgeschwindigkeit. WINTHER hält die Reaktionskurve *b* mit einer „Null- und einer Induktionsperiode“ für die wahrscheinlichere und glaubt die Gestalt der Kurve *a* zurückführen zu müssen auf die während der Belichtung allmählich steigende Temperatur.¹⁾

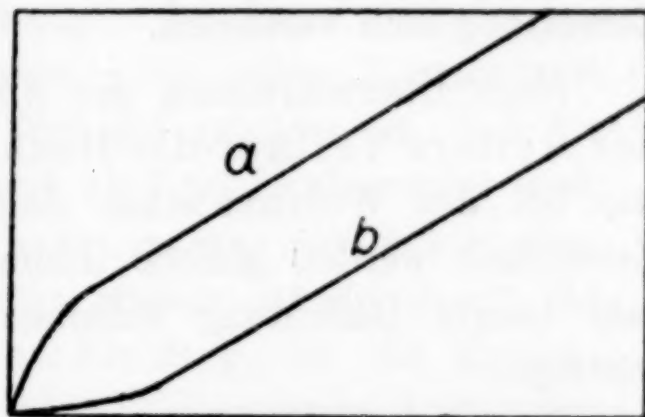


Fig. 4.

Erst in den späteren Stadien der Reaktion werden, wie die geradlinige Fortsetzung der Kurve zeigt, in der Zeiteinheit immer gleiche Mengen Jod in Freiheit gesetzt.

Um den Reaktionsverlauf in neutralen Jodidlösungen zu ermitteln, haben wir $n/2$ - und $n/5$ -Jodkaliumlösungen, ferner $n/2$ -Jodnatrium- und Jodmagnesiumlösungen in Quarzröhren, in Uviolglasröhren und in Röhren aus gewöhnlichem Glas den Strahlen unserer Quarz-Quecksilberlampe ausgesetzt.²⁾

¹⁾ Da nach PLOTNIKOW (l. c.) der Temperaturkoeffizient der Jodwasserstoffzersetzung im Licht 1,4 für 10° ist, wäre gerade umgekehrt ein Reaktionsverlauf nach *b* zu erwarten gewesen.

²⁾ Über die Einzelheiten der Versuche vgl. STEINBERGER, Diss. Leipzig 1921, S. 33—41.

Übereinstimmend mit der WINTHER'schen Kurve *a* zeigten unsere Versuche zu Beginn der Belichtung eine größere Zersetzungsgeschwindigkeit wie später. Eine Bestätigung der von WINTHER später angenommenen Reaktionskurve *b* mit einer Null- und einer Induktionsperiode wurde zunächst nicht gefunden. Erst als nach halbjähriger Unterbrechung wieder einige Versuche mit Jodiden gemacht wurden, zeigte sich auch hier, daß die Photolyse erst einige Zeit nach Belichtungsbeginn eintrat, und somit eine Nullperiode vorhanden war. Hierdurch wird die WINTHER'sche Hypothese von der „photokatalytischen Wirkung“ des stark absorbierenden Trijodions gestützt. Sind bei andauernder Beschäftigung mit Jodiden genügend Jodkeime im Arbeitsraum, wird also sofort Trijodid gebildet, so beginnt die Zersetzungsreaktion gleich mit der Belichtung. Trifft nach längerer Unterbrechung der Arbeiten diese Voraussetzung nicht mehr zu, ist anfänglich nur reines Alkalijodid vorhanden, so wird der Beginn der Zersetzung sich verzögern.

Nach Überschreitung des Anfangsstadiums der Photolyse wird der weitere Verlauf der Reaktionskurven geradlinig, genau wie bei den WINTHER'schen Jodwasserstofflösungen, d. h. in der Zeiteinheit werden gleiche Jodmengen ausgeschieden. Erst nach sehr langer Belichtung scheinen die Kurven etwas flacher anzusteigen.

Für den Reaktionsverlauf ist sicher nicht nur die Lichtabsorption des Trijodions maßgebend. Da vielmehr, wie später gezeigt wird, gerade auch die durch die Jodionen absorbierten Lichtstrahlen, sobald sie zur Anwendung gelangen, eine große Beschleunigung der Reaktion hervorrufen, darf gefolgert werden, daß auch die Lichtabsorption des Jodions von großer Bedeutung für die Lichtreaktion ist.

Der geradlinige Reaktionsverlauf scheint eine Folge der bereits erreichten Totalabsorption der verfügbaren wirksamen Strahlen zu sein, so daß also die Menge des ausgeschiedenen Jods nur von dem Betrag an absorbierter Lichtenergie abhängen würde. Die gleichzeitig vorhandene Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Jodidkonzentration und von der Konzentration der Wasserstoffionen (vgl. v. HEMPTINNE, l. c.) zeigt jedoch, daß die Photolyse nach dem Massenwirkungsgesetz verläuft.

Je nach den Versuchsbedingungen kann die Reaktion verschiedener Ordnung sein. Bei beschränkter Sauerstoffmenge ist die Jodwasserstoffzersetzung nach PLOTNIKOW (l. c.) monomolekular in bezug auf Sauerstoff. Für den allgemeinsten Fall, insbesondere auch für unsere Versuche mit neutralen Jodidlösungen läßt sich sagen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von vier Faktoren abhängt, von der Lichtintensität, bzw. der absorbierten Lichtenergie und von den Konzentrationen des Sauerstoffs, der Wasserstoff- und der Jodionen. Die Photolyse verläuft bei freiem Zutritt des Luftsauerstoffs wohl nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung:

$$\frac{d_x}{d_t} = K \cdot (a - x)(b - x) \cdot p,$$

in der x bedeutet die in der Zeit t zersetzte Menge Jodwasserstoff, a die ursprüngliche Konzentration der Wasserstoffionen, b die der Jodionen. K ist die Reaktionskonstante und p ein Faktor, der von der Intensität und der Wellenlänge des Lichts sowie von der Absorption der wirksamen Strahlen abhängt. Da diese nach Beginn der Reaktion zunimmt, wird der Faktor p bei jedem Versuch erst dann konstant werden, wenn so viel Trijodid gebildet ist, daß die Gesamtheit der wirksamen Strahlen durch die Lösung absorbiert wird.

Mit dieser Auffassung würde auch ein anfangs steilerer Anstieg der Reaktionskurven zu erklären sein; ebenso stünde damit ihr scheinbar geradliniger Weiterverlauf in Einklang, da die Konzentrationsabnahme des in großem Überschuß vorhandenen Jodids nur sehr gering ist und die Konzentration der Wasserstoffionen durch die atmosphärische Kohlensäure immer auf gleicher Höhe gehalten wird.

Bei den oben beschriebenen Licht- und Dunkelreaktionen verhalten sich die neutralen Jodidlösungen demnach ebenso wie Lösungen der Jodwasserstoffsäure. Dies ist eine weitere Stütze dafür, daß die Photolyse der neutralen Jodide in Wirklichkeit eine solche von Jodwasserstofflösungen mit sehr geringer Wasserstoffionenkonzentration ist.

Bei den Quarzlampenversuchen mußte die Möglichkeit von Nebenreaktionen durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd ins Auge gefaßt werden. Da nun diese aber zu den gleichen Ergebnissen führten wie die parallel angestellten Sonnenlichtversuche, darf angenommen werden, daß dem Ozon und dem Wasserstoffsuperoxyd kein wesentlicher Einfluß auf die Quarzlampenversuche zuzuschreiben ist.

Das wirksame Strahlengebiet.

I. Versuche an der Quarz-Quecksilberlampe. Neutrale $n/2$ -KJ- und NaJ-Lösungen. — Belichtungsgefäße: Quarzrohr, 24 mm Durchmesser, durchlässig für alle Strahlen der Lampe; Uviolrohr 24 mm Durchmesser, durchlässig bis hinab zu $\lambda = 271 \mu\mu$; gewöhnliches Glasrohr, 23 mm Durchmesser, durchlässig bis hinab zu $\lambda = 320 \mu\mu$. — Temperatur $38-40^\circ$. — Stromstärke 4,6—4,8 Amp.

5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.-L.:

	Stunden	Quarz	Uviol	gew. Glas
$n/2$ -KJ	20 $\frac{1}{2}$	0,25	0,13	0,10
$n/2$ -NaJ	18	0,25	0,11	0,06
$n/2$ -NaJ	18	0,30	0,125	0,075

II. Versuche im Sonnenlicht. Neutrale $n/2$ -KJ- und NaJ-Lösungen. — Belichtungsgefäße: Uviolrohre 17 mm Durchmesser, durchlässig bis $260 \mu\mu$. Gewöhnliche Glasrohre, 17 mm Durchmesser, durchlässig bis $320 \mu\mu$. n = Normalität des freigewordenen Jods. M = Anzahl der auf 1 J₂ kommenden Moleküle unzersetzten Jodids.

5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten cm³ Thios.:

	Tage	Thios.-L. in		Tage	Thios.-L. in		$n \cdot 10^4$ in		M in	
		Uviol	gew. Glas		Uviol	gew. Glas	Uviol	gew. Glas	Uviol	gew. Glas
$n/2$ -NaJ	35	0,60	0,33	150	1,90	1,22	13,65	8,77	730,6	1138,3
$n/2$ -NaJ	35	0,56	0,29	150	1,85	—	13,3	—	749,9	—
$n/2$ -KJ	35	0,86	0,14	147	—	0,89	—	6,4	—	1560,9
$n/2$ -KJ	35	0,48	0,27	149	1,84	0,88	13,23	6,33	753,9	1577,8

Bei den Quarzlampenversuchen kommen in den gewöhnlichen Glasröhren vornehmlich die Strahlen $\lambda = 579, 546, 436$ und $366 \mu\mu$ zur Geltung; im Uviolrohr darüber hinaus die Strahlen bis zu $271 \mu\mu$, insbesondere von $\lambda = 313$ und $293 \mu\mu$, schließlich im Quarzrohr auch die noch kürzerwelligen Strahlen wie $\lambda = 265, 254$ und $232 \mu\mu$. Die Zersetzung war im Quarzrohr nach 20 Stunden etwa doppelt so stark wie im Uviolrohr und in diesem wieder stärker wie in dem gewöhnlichen Glasrohr. Die Wirkung der ultravioletten Strahlen übertrifft also bei weitem die der Strahlen des sichtbaren Spektrums, und zwar wird die Zersetzung um so stärker, je kürzerwellig die verwendeten Strahlen sind.

Dieses Ergebnis wird durch die Sonnenlichtversuche bestätigt. Da das Sonnenspektrum in unseren Breiten bei etwa 290

bis $300\ \mu$ endigt, kommt in den Uviolrohren gegenüber den gewöhnlichen Glasgefäßen ein um $20\text{--}30\ \mu$ weiter ins Ultraviolette reichender Strahlenbereich zur Wirkung. Die Folge davon war eine viel geringere Zersetzung in den gewöhnlichen Glasrohren, nach 16 Tagen nur etwa ein Drittel, nach 35 Tagen die Hälfte der Zersetzung, wie in den Uviolrohren. Das Ultraviolett von 320 bis etwa $290\ \mu$ hat demnach einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Photoreaktion.

Das gegenseitige Verhältnis der Jodabscheidung in Quarz-, Uviol- und Glasgefäßen kann übrigens mit fortlaufender Zeit kein

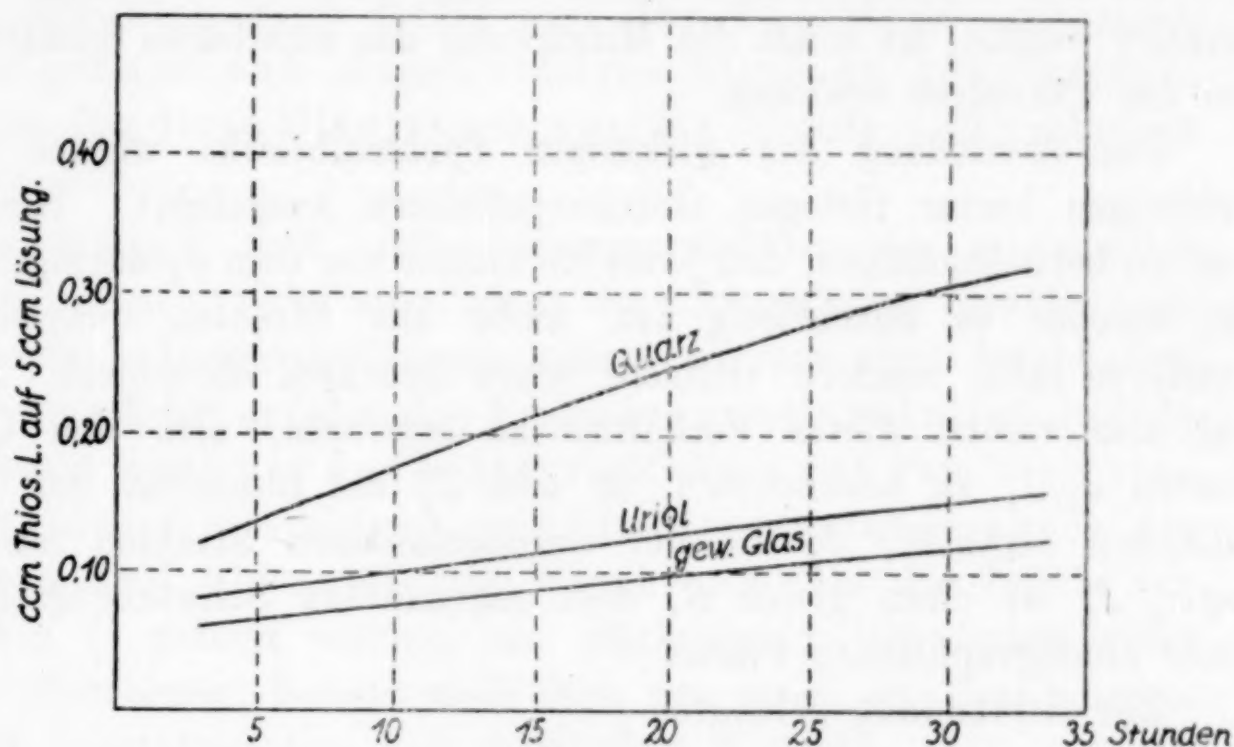


Fig. 5.

konstantes sein, da die Reaktionskurven nicht von Beginn der Belichtung an geradlinig verliefen, vielmehr anfangs meist steiler anstiegen. Der Wert des Jodtiters in den Glasgefäßen nähert sich mit der Zeit dem in Uviolrohren, während der Abstand des Jodtiters in diesen und in den Quarzrohren wächst. Ein Versuch mit $n/2$ -KJ-Lösung (Fig. 5) an der Quarzlampe ergab folgende Vergleichswerte, denen freilich eine absolute Bedeutung nicht zukommen kann:

Lampenabstand 8 cm; Temp. $38\text{--}40^\circ$. 4,5—4,6 Amp.

Belichtungs- stunden	Verhältnis der Zersetzung in Gefäßen aus				
	Quarz : Uviol		Quarz : Uviol : gew. Glas		
5	1,55	: 1	2,07	: 1,33	: 1
10	1,7	: 1	2,25	: 1,31	: 1
15	1,83	: 1	2,40	: 1,31	: 1
20	1,89	: 1	2,46	: 1,29	: 1
25	2,00	: 1	2,54	: 1,27	: 1
30	2,09	: 1	2,60	: 1,25	: 1

III. Versuche mit Strahlenfiltern. Um festzustellen, ob außer dem Ultraviolett auch das sichtbare Spektrum an der Zersetzung der Jodide beteiligt ist, wurde ein Reagenzglas mit $n/2$ -KJ-Lösung in ein weiteres, chininsulfatlösungenthaltendes Glasrohr gehängt und an der Quarzlampe belichtet. 5 cm³ belichteter Lösung verbrauchten:

nach 9 Stunden	0,06 cm ³ Thios.
„ 6 „	0,05 „ „
„ 8 ¹ / ₂ „	0,05 „ „

Da alle ultravioletten Strahlen durch Chininsulfatlichtfilter absorbiert werden, ist somit die Mitwirkung des sichtbaren Spektrums bei der Photolyse erwiesen.

Zur Ermittlung des wirksamen Spektralbezirks wurden Belichtungen hinter farbigen Gelatinegußfiltern ausgeführt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß jedes Lichtfilter von dem Spektralgebiet, für welches es durchlässig ist, nicht alle Strahlen quantitativ passieren läßt, sondern vielmehr einen Bruchteil absorbiert. Man hat also vorerst dieses Verhältnis zu ermitteln, also den Quotienten J_0/J_1 zu bestimmen¹⁾, in dem J_0 die Intensität der auffallenden Strahlen, J_1 die der durchgelassenen Strahlen ist. — $\log J_0/J_1$ ist dann gleich S , dem sogenannten Schwärzungseffekt einer photographischen Platte.

Zur Anwendung gelangten

	Durchlässig- keit	Schwär- zung	J_0/J_1	Durchlässig für
ein Grünfilter . .	548—494 $\mu\mu$	0,62424	4,2096	Grüngelb-Grün
ein Gelbfilter . .	683—486 $\mu\mu$	0,03120	1,0745	Orange-Grün
ein Blaufilter . .	463—337 $\mu\mu$	0,76906	5,8757	Blau-Ultraviolett

Die $n/2$ -KJ-Lösungen wurden hinter diesen Filtern in flachen Küvetten 6—7 Stunden an der Quarzlampe belichtet. Lampenabstand 9 cm. Eine Jodabscheidung war bei keinem Versuch zu beobachten. Da insbesondere beim Gelbfilter, infolge seiner geringen

¹⁾ Hierzu diente ein MARTENS'sches Polarisationsphotometer. An der Stelle für die sonst auf ihre Schwärzung zu prüfende photographische Platte wurde das zu untersuchende Filter in den Weg des einen der beiden Lichtstrahlen eingeschaltet. Da auch der Vergleichslichtstrahl nur Strahlen der gleichen Wellenlänge enthalten darf, war ein anderes gleichartiges Lichtfilter zwischen Okular und Auge angebracht. So war die „Schwärzung“ der einzelnen Lichtfilter bequem zu ermitteln. Herrn Professor Dr. WEIGERT sei verbindlichst gedankt für die Überlassung des Apparats und für seine freundliche Beratung und Unterstützung bei diesen Versuchen.

„Schwärzung“, die gelben und grünen Strahlen der Lampe fast ungehindert zur Wirkung kommen, läßt sich sagen, daß diesen Strahlen eine nennenswerte Einwirkung auf die Alkalijodide jedenfalls nicht zukommt. Zunächst überraschend wirken die Versuchsergebnisse mit dem Blaufilter. Bedenken wir jedoch, daß von diesem nahezu $\frac{5}{6}$ der auffallenden blauen Strahlen zurückgehalten werden, daß ferner, wie die früheren Versuche zeigten, die Wirkung der Strahlen von Wellenlängen oberhalb $320 \mu\mu$ überhaupt nicht so groß ist, so wird das negative Ergebnis dieser Versuche verständlich. Als Gesamtergebnis steht jedenfalls fest, daß auch den sichtbaren Strahlen eine Rolle bei der Photolyse zukommt. Da die grünen und längerwelligen Strahlen ausscheiden, kommen für diese Mitwirkung nur die blauen und violetten in Betracht.

PLOTNIKOW¹⁾ fand, daß Jodwasserstofflösungen vornehmlich durch die blauen, nicht aber durch die ultravioletten Strahlen zersetzt werden. Dieser Auffassung können wir uns nicht anschließen. Gerade umgekehrt erfolgt die Photolyse der neutralen Jodide und damit auch der Jodwasserstoffsäure nur zum kleinsten Betrage durch die blauen, zur Hauptsache aber durch die violetten und ultravioletten Strahlen.²⁾ Da die Jodide wie oben (Fig. 1) gezeigt worden, am stärksten im Ultraviolett unter $270 \mu\mu$ absorbieren, besteht auch hier, wie sonst, ein Parallelismus zwischen Lichtabsorption und chemischer Wirkung.

Die hier, der Raumersparnis wegen, nicht wiedergegebenen Absorptionsspektren³⁾ belichteter Lösungen weisen Mischkurven auf, die sich aus den Eigenabsorptionen des Jodions und des Trijodions⁴⁾ zusammensetzen. Der Einfluß des freien Jods auf die Kurven kommt nicht in Betracht, da dieses in sehr verdünnter wäßriger Lösung nur sehr geringe Absorption im Ultraviolett besitzt.

¹⁾ *Z. phys. Chem.* 58 (1907), 214.

²⁾ Ein Vergleich der Einwirkung einer Quarz-Quecksilberlampe und von Radiumpräparaten auf Jodidlösungen ist bei der verschiedenen Versuchsanordnung schwierig. Immerhin scheint nach KAILAN (*Wiener Monatshefte* 34, 1266), die Photolyse durch Radiumstrahlen langsamer zu erfolgen, wie durch ultraviolettes Licht. Es ist dann wohl ein Zersetzungsmaximum zwischen $230 \mu\mu$ und den γ -Strahlen des Radiums zu vermuten.

³⁾ Vgl. STEINBERGER, Diss. Leipzig 1921, S. 42—47.

⁴⁾ STOBBE und SCHMITT, *Z. wiss. Photographie* 20 (1920), 76 ff.

Das geringe Jodvorkommen in den norddeutschen Salzlagerstätten.

Obwohl im Meerwasser anorganische Jodide und Jodate, freies und organisch gebundenes Jod gefunden werden, ist der Jodgehalt der norddeutschen Salzlagerstätten, die durch Eindunsten eines dem heutigen Meere ähnlich zusammengesetzten Binnenmeeres entstanden sind, auffallend gering. Nach den vorliegenden Versuchsergebnissen dürfen wir den Grund hierfür in einer Photolyse der Jodide und vielleicht auch der organischen Jodverbindungen suchen. Das hierbei auftretende freie Jod entweicht zum großen Teil in die Atmosphäre. Zum andern Teile wird es, wie das gleichzeitig gebildete Hypojodit, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Organismen zu Jodat oxydiert. Da die Jodate durch die Sonnenstrahlen nicht zersetzt werden, wird verständlich, weshalb in den oberen, sauerstoffreicheren, bestrahlten Meeresschichten die Jodate, in den tieferen, sauerstoffärmeren, dunklen Schichten die Jodide überwiegen. Hiernach ist vorauszusehen, daß geringe Mengen von Jodaten auch in den Salzlagerstätten vorhanden sein werden.

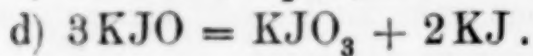
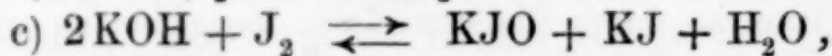
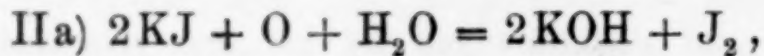
Über diese mehr geochemischen Fragen haben wir eingehender berichtet im Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie 1925, 337.

Zusammenfassung.

Neutrale Alkalijodidlösungen sind bei Abwesenheit von Luft lichtbeständig. Dagegen erfahren sie bei der Belichtung unter kohlenensäurehaltiger Luft zwei voneinander unabhängige Zersetzungen. Der erste als Hauptreaktion zu bezeichnende Vorgang beruht auf der durch die Kohlensäure hervorgerufenen Bildung von Jodwasserstoff und auf dessen Oxydation zu Wasser und Jod.



Der zweite Vorgang, die Nebenreaktion, gliedert sich in mehrere Teilvorgänge (IIa—d), bei denen außer Jod noch das Trijodid, das Hypojodit und das Jodat gebildet werden.



Andere schwache Säuren (Borsäure, p-Nitrophenol, Kakodylsäure) wirken ebenso wie Kohlensäure.

In kohlensäurefreier Luft oder in alkalischer Lösung ist die Photolyse der Alkalijodide sehr gering, weil aus Mangel an Wasserstoffionen die Hauptreaktion I ausbleibt und nur die Nebenreaktion II erfolgt.

Bei der Photolyse der Jodidlösungen sind nur die blauen und violetten, ganz besonders aber die ultravioletten Strahlen beteiligt. Hieraus folgt, daß nicht etwa nur die Lichtabsorption des Trijodions, sondern auch die des Jodions von Einfluß ist.

Außer von der Wellenlänge ist die Zersetzungsgeschwindigkeit neutraler und saurer Jodidlösungen abhängig von der Konzentration des Sauerstoffs, der Kohlensäure, also der Wasserstoff- und Jodionen. — Die Geschwindigkeit wächst auch mit steigender Jodkonzentration, ohne jedoch der Konzentration des Jodids und des Jodions proportional zu sein; hierfür sind optische Einflüsse maßgebend.

Die Natur des Kations (K, Na, Rb, Cs, Ca, Mg) hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Salze.

Leipzig, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1927.

Über die Farbe der Chromo-, Vanado- und dreiwertigen Uranionen.

VON KIN'ICHI SOMEYA.

Mit einer Figur im Text.

PICCARD¹⁾ machte die zufällige Beobachtung, daß Titantrichloridlösung ihre Farbe wesentlich vertieft, wenn man ihr Rhodan ammoniumlösung zusetzt. Da Titanthiocyanat ein intensiv violettes Molekül oder Komplex ist, vermutete er, daß die Titantrichloridlösung ihre Farbe vielleicht auch nicht dem dreiwertigen Titanion, sondern dem Titantrichloridmolekül oder Komplex wie $[\text{TiCl}_5]$ verdankt, und er bestätigte seine Vermutung durch einige Versuche. Ich beobachtete ähnliches während meiner analytischen Studien an Chrom, Uran und Vanadium mittels flüssiger Amalgame, welche ich im folgenden kurz beschreiben möchte. Die Apparatur und Methoden, welche ich hier benutzte, waren ganz dieselben, wie ich sie in meiner ersten²⁾, zweiten³⁾ und siebenten Mitteilung⁴⁾ der Amalgammethode beschrieben habe. Da ich aber glaube, daß es sehr bequem ist, sie bei ähnlichen Fragen zu gebrauchen, will ich sie auch hier noch einmal angeben.

1. Herstellung von Zinkamalgam. Ungefähr 3 g reines Zink (granuliert oder in Stangen) werden auf einem Wasserbad mit etwa 100 g Quecksilber und einer kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dann abgekühlt. Das Amalgam wird sorgfältig mit Wasser gewaschen und durch einen Scheidetrichter von allen festen Stoffen befreit. Da es nur sehr langsam auf verdünnte Schwefelsäure reagiert, so kann es mehrfach benutzt und lange aufbewahrt werden. Das feste Konglomerat von Zink und Quecksilber wird für weitere Verwendung aufbewahrt; man setzt es dem Amalgam zu, das bereits mehrfach benutzt wurde und dessen Zinkgehalt klein geworden ist.

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 2295.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 292.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 145 (1925), 168.

⁴⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. (1927).

2. Herstellung von Bleiamalgam. Reine Bleistückchen werden mit etwas konz. Salzsäure gewaschen, um die Oberflächenschicht des Oxyds zu beseitigen, darauf in Quecksilber getan, was sich in einer Kasserolle befindet, und auf einem Drahtnetz so lange erwärmt, bis sich alle Stückchen in eine homogene Flüssigkeit aufgelöst haben. Die Flüssigkeit wird abgekühlt, mit destilliertem Wasser gewaschen und unter Anwendung eines Scheidetrichters von dem festen Stoff getrennt.

In beiden Fällen (1 und 2) hat man sich keine Sorge zu machen über den noch verbliebenen festen Stoff, da er leicht getrennt werden kann durch Einführung des Amalgams in (A), bei geschlossenem Hahn (a), durch Öffnen und darauffolgendes Verschießen; dabei verbleiben alle festen Stoffe in (A), während der flüssige Anteil hingegen in (B) übergeht.

3. Reduktionsapparat. A ist eine Art von Scheidetrichter von etwa 10 cm³ Inhalt mit einem Hahn a. Der untere Teil B ist ein größerer Scheidetrichter von 150—200 cm³ Inhalt. Er hat ein Gaseinlaßrohr D mit einem Hahn b. C ist eine kleine Flasche von 15—20 cm³ Inhalt, die mit dem Rohr des Scheidetrichters B durch einen Gummischlauch E in Verbindung steht. Ein Quetschhahn e wird benutzt, um zu verhindern, daß der Gummischlauch sich von dem Rohr löst.

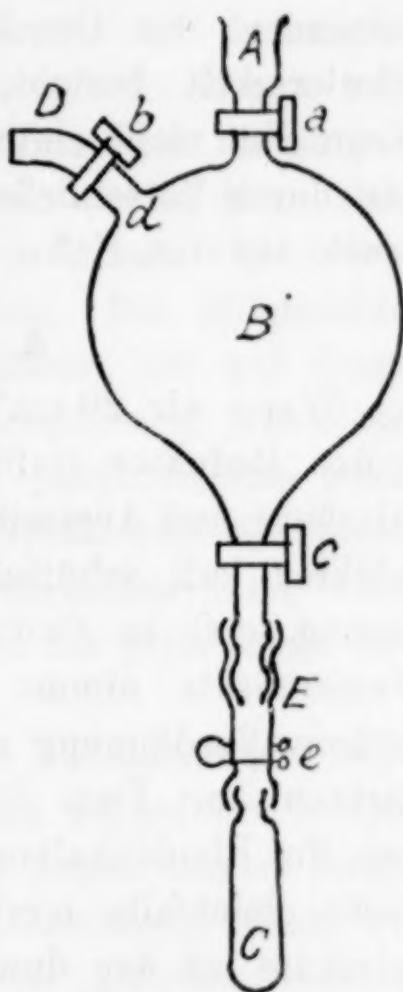


Fig. 1.

4. Reduktion der zu untersuchenden Lösung und Titration der reduzierten Lösung. Die Flasche C und der Gummischlauch E werden mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt, während man etwa 1 cm³ Wasser in den Scheidetrichter B bringt. Der Hahn c und der Quetschhahn e werden geschlossen, nachdem die Luftblasen aus E und C vollständig ausgetrieben sind. 100—200 g Zink- oder Bleiamalgam sowie die zu untersuchende Lösung werden durch den Trichter A in B eingeführt. Wenn es nötig sein sollte, so wird die Luft in B vollständig durch Kohlendioxyd ersetzt, welches durch D, b und d eingelassen wird; nach dem Schließen der Hähne wird das Gemisch sorgfältig geschüttelt. Die charakteristische Farbe der Lösung zeigt leicht an, wann die Reduktion vollendet ist.

Beim Öffnen des Hahnes *C* und Pressen des Gummischlauches *E* tritt das Amalgam in die kleine Flasche *C* über, und das Wasser in letzterer nimmt seinen Platz ein, wobei es das Amalgam auf seinem Wege nach oben auswäscht. Auf diese Weise kann alles Amalgam von der Lösung getrennt werden, ohne daß an dieser ein Verlust entsteht. Die Lösung in *B* wird titriert, indem man eine geeignete Lösung von bekanntem Gehalt durch *A* nach *B* bringt. Wenn die Flüssigkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff empfindlich ist und Kohlendioxyd verwendet wird, so bleibt dieses gelöst und vermindert den Druck im Reduktor, so daß im allgemeinen keine Schwierigkeit besteht, die Normallösung durch *A* einzuführen. Wenn dies nicht eintritt, so läßt sich die Lösung einführen, indem man durch Verschließen von *A* mit der flachen Hand einen geringen Druck auf den Hahn *a* ausübt.

A. Versuche mit Uransalzen.

Wenn wir 20 cm³ von 0,1 n-Uranylchlorid, Sulfat oder Acetat in den Reduktor einführen und nach Hinzufügen von 5 cm³ 0,5 n-Salzsäure und Austreibung der Luft mit Kohlendioxyd den Amalgamreduktor kalt schütteln, so verwandelt sich die gelbe Farbe der Lösung erst in Grün, dann in ein sehr tiefes Purpurrot. Bei Wasserzusatz nimmt die purpurrote Farbe schnell ab, und bei größerer Verdünnung nimmt die Lösung nur einen dunkelgrünlichen Farbton an. Dem BEER'schen Gesetz wird nicht gefolgt. Wenn man ihr Rhodankalium zusetzt, wird sie etwas bräunlich und ihre Farbe gleichfalls merklich vertieft, während bei Zusatz von konz. Salzsäure zu der dunkelgrünen verdünnten Lösung die purpurrote Farbe wieder hervortritt.

Diese Veränderung der Farbe ist nicht auf Hydrolyse oder Luftoxydation zurückzuführen, denn wir können Gleiches beim Verdünnen der Lösung mit schwacher Salzsäure beobachten, so daß die Säurekonzentration konstant bleibt, und beim Alkalischemachen der U^{III}-Lösung mit Kaliumhydroxyd oder Ammoniak die Lösung schwarzbraun wird, während die verdünnte und unverdünnte Lösung die gleiche Menge Kaliumbichromatlösung verzehren.¹⁾ Aus diesen Versuchsdaten kann man schließen, daß die in der Literatur angegebene purpurrote Farbe der dreiwertigen Uransalzlösung²⁾ die

¹⁾ Bez. der Methode der Titration vgl. SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 152, (1926), 377.

²⁾ ZIMMERMANN, *Ann. d. Chem.* 213 (1882), 300.

des Moleküls oder des Komplexes (wie $[-UCl_x](x > 3)$), nicht die des U^{III} -Ions ist.

B. Versuche mit Vanadiumlösung.

10 cm³ der 0,0227 n-AmmoniumvanadatLösung wurden in den Amalgamreduktor eingeführt und nach Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure kalt in Kohlendioxydatmosphäre geschüttelt. Es wurde eine schöne, wohlbekannte purpurviolette Lösung gewonnen. Wenn man 70 cm³ Wasser der Lösung zusetzte, verblaßte die Farbe und wurde kaum bemerkbar. Beim Verdünnen mit schwacher Salzsäure verblaßte die Lösung auch. Das BEER'sche Gesetz trifft auch hier nicht zu. Bei Zusatz von Rhodankalium trat die purpurviolette Farbe merklich wieder auf; ähnlich war es bei konz. Salzsäure. Das Vanadohydroxyd, dargestellt durch Zusatz von Alkali-hydroxyd, ist ein schwarzbrauner Niederschlag. Die Möglichkeit, die Verblassung durch Luftoxydation zu erklären, ist auf Grund ähnlicher Permanganatoxydationsversuche ausgeschlossen. Aus diesen Beobachtungen kann man schließen, daß die purpurviolette Farbe der Vanadosalzlösung die des Vanadiumsalzmoleküls oder Komplexes (wie $[-VCl_x]x > 2$) ist, und nicht die des einfachen Ions, welches letzteres farblos oder fast farblos ist (ich habe bis jetzt keine sehr tiefe Schicht beobachtet).

Die Reduktion der Vanadinsäure in den Vanadozustand kann auch mittels konz. Salzsäure und Bleiamalgam ausgeführt werden. In diesem Falle tritt die purpurviolette Farbe wegen starker Säurekonzentration, welche vielleicht in eine Komplexbildung leitet, weit tiefer als bei schwachsalzsaurer Lösung von gleicher Konzentration auf.

C. Versuche mit Chromosalzen.

10 cm³ der $\frac{1}{600}$ Mol Kaliumbichromatlösung wurden wie vorher mit Zinkamalgam reduziert.¹⁾ Wenn man der Lösung 20 cm³ Wasser zusetzt, wird sie fast farblos. Beim Zusatz von Kaliumrhodanat färbt sich die Lösung merklich tiefer blau, eine Farbe, welche die der konz. Lösung des einfachen Chlorids ist. Aus dem oben erwähnten ganz gleichen Versuche kann man schließen, daß das einfache Chromoion farblos oder fast farblos ist. Chromo-

¹⁾ Für die Reduktionsmethode vgl. SOMEYA, „Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. VII. Oxydimetrische Bestimmung von Chrom“. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 355.

hydroxyd, gefällt durch Alkalischemachen der Chromolösung, ist fast schwarz. Auch hier kann man unter geeigneten Bedingungen die Reduktion von Bichromat in den Chromozustand durch konz. Salzsäure und Bleiamalgam bewerkstelligen¹⁾, wobei die erhaltene Lösung eine tiefere Farbe hat.

Ich erwähne hier nur meine experimentellen Beobachtungen und versuche nicht, eine theoretische Erklärung zu geben. Es würde mich sehr freuen, wenn dieser kleine Artikel die Aufmerksamkeit der Leser auf das Phänomen lenken würde, daß die einfachen Ionen der mehr oder weniger stark reduzierten Metallsalze oft farblos oder nur von heller Farbe sind. Die Farbe der einwertigen Kupfer- und Goldionen könnte man auch in diese Kategorie rechnen.

Ich bin Herrn Prof. MITSUKURI für seine wertvollen Ratschläge und Herrn Prof. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung zu herzlichstem Dank verpflichtet.

¹⁾ l. c.

Sendai (Japan), Laboratory of chemical analysis, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Imperial University, November 1926.

Der Redaktion zugegangen am 25. November 1926.

Über die innere Reibung geschmolzener Metalle und Legierungen. III.¹⁾

Die innere Reibung von Kupfer, Antimon, Blei und Kupfer-Antimon-, Kupfer-Zinn-, Blei-Wismut-Legierungen.

Von A. BIENIAS und F. SAUERWALD.

Mit 9 Figuren im Text.

Nachdem es in den vorhergehenden Arbeiten¹⁾ gelungen war, mit einem Quarzviscosimeter die innere Reibung von Metallen bei Temperaturen bis zu 800° C zu untersuchen, war man bemüht dieses Verfahren auf noch höhere Temperaturen auszudehnen. Gleichzeitig sollten Legierungen gemessen werden, in denen nach unseren früheren Untersuchungen über die Dichten²⁾ mit größter Wahrscheinlichkeit im flüssigen Zustand intermetallische Verbindungen vorliegen, um aus der Kenntnis ihrer Viscosität Schlüsse auf ihre Konstitution zu ziehen. Für die Ausführung der Messungen waren noch kleinere Mängel der Apparatur zu beseitigen, die sich bei früheren Versuchen gezeigt hatten. Vorher bedurfte allerdings noch eine andere Tatsache der Klärung. Wie schon in der Mitteilung II ausgeführt, hatte sich eine nähere Diskussion über die HAGENBACH'sche Korrektur als notwendig erwiesen; der Abschluß dieser Versuche, deren Resultat bereits früher ganz kurz gestreift wurde, ist hier zu schildern.

Für die weitere Förderung dieser Arbeiten danken wir der Helmholtz-Gesellschaft zur Förderung der phys.-techn. Forschung ergebenst.

I. Verbesserung der bisherigen Apparatur.

Im folgenden sei über zwei Änderungen des bisherigen Capillarapparates berichtet, die für das Gelingen der später zu nennenden Messungen nicht ohne Bedeutung waren.

¹⁾ Vgl. d. früheren Mitteilungen *Z. anorg. u. allg. Chem.* 135 (1924), 255; 157 (1926), 117; *Z. f. Metallkunde* 18 (1926), 137.

²⁾ *Z. f. Metallkunde* 14 (1922), 145, 254, 329, 457; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 135 (1924), 327; 149 (1925), 273; 153 (1926), 319; 155 (1926), 1.

Bei dem in den früheren Abhandlungen dargestellten Quarzviscosimeter begann unmittelbar oberhalb der Capillare die kugelförmige Erweiterung des Apparates. Da beim Ansaugen des Quecksilbers anfangs eine erhebliche Wölbung des Metallspiegels, hervorgerufen durch die kinetische Energie des durch die Capillare angesaugten Metalls, zu beobachten war, wurde an den neuen Apparaten zwischen Capillare und Volumen V ein erweitertes Rohrstück gesetzt. Seine Länge betrug etwa 10—12 mm, der innere Durchmesser etwa 5 mm. Auf diese Weise wurde erreicht, daß eine Wölbung des Quecksilberspiegels bei Berührung der unteren Kontaktspitze nicht mehr festzustellen war.

Eine weitere Verbesserung der Apparatur und zwar des inneren Teiles, durch den die Kontaktdrähte geführt werden, hatte sich als notwendig erwiesen, da die bisherige Siegellackdichtung (vgl. Abhandlung I, S. 258) bei höheren Temperaturen erweichte. Das Quarzrohr, welches als Träger für die Kontaktdrähte dient, wurde nicht mehr mit Siegellack mit dem haltenden Ring verkittet, sondern direkt mit ihm verschmolzen. Nur an der einen Seite wurde eine kleine Öffnung gelassen, durch die man den zweiten Draht führte. Diese kleine Öffnung wurde mit Siegellack gedichtet. Sie ist niemals während der folgenden Versuche erweicht. Erwähnt sei noch, daß der Hals des Capillarapparates etwa 5 cm länger als bisher gewählt wurde.

II. Experimentelle Nachprüfung des Faktors der Hagenbach'schen Korrektur.

Die Korrektur des POISEUILLE'schen Gesetzes ist von HAGENBACH¹⁾, NEUMANN²⁾, COUETTE³⁾ und FINKENER⁴⁾ ausgearbeitet worden, die alle den gleichen Ausdruck, nämlich

$$m \frac{\sigma v}{8 \pi l z}$$

dafür fanden, nur die Größe des Faktors m wurde verschieden angegeben. So wies WILBERFORCE⁵⁾ nach, daß der Faktor 0,79, den er ursprünglich ermittelt hatte, falsch sei, ihm vielmehr die Größe 1

¹⁾ *Pogg. Ann.* 109 (1860), 384.

²⁾ Vorträge über Hydrodynamik. Vgl. JACOBSON, *Arch. f. Anatomie u. Physiologie* 80 (1860).

³⁾ *Ann. chim. phys.* [6] 21 (1860), 433.

⁴⁾ GARTENMEISTER, *Z. phys. Chem.* 6 (1890), 524.

⁵⁾ *Phil. Mag.* (5) 31 (1891), 407.

zukomme, ein Ergebnis, zu dem auch die oben genannten Autoren gelangten. Später wurde jedoch von BOUSINESQ¹⁾ ein Faktor 1,12 abgeleitet. KNIBBS²⁾ hat ihn mit 1,14 angegeben. In der neueren und neuesten Literatur ist allerdings nirgends darauf Bezug genommen worden. Vielmehr hat man bei allen vorliegenden Messungen der inneren Reibung nach der Durchflußmethode, falls die HAGENBACH'sche Korrektur überhaupt angewendet wurde, fast immer mit dem Faktor 1 gerechnet. Nur GRÜNEISEN³⁾ vertrat die Ansicht, daß die Korrektur je nach den vorliegenden Verhältnissen, d. h. Länge und Durchmesser der Capillare, Durchflußzeit und Dichte der Flüssigkeit, in verschiedenem Betrage anzuwenden sei, und zwar könne der Faktor von 0—1 variieren.

Die Aufgabe bestand nun darin, auf experimentellem Wege festzustellen, welcher Faktor den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommt. Für diesen Zweck erschien die optische Beobachtung des Durchflusses im Viscosimeter notwendig. Es galt, direkt während eines Durchflußversuches mit den gewöhnlichen Bedingungen die zeitliche Änderung des Metallspiegels zu verfolgen und die mittlere zeitliche Höhe direkt zu bestimmen. Ein Vergleich mit dem indirekt, d. h. mittels der Formel, ermittelten Wert mußte dann ohne weiteres den genannten Faktor liefern. Die optische Methode besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, nämlich erstens einer Beobachtung, welcher Gesamtdruck einer bestimmten Stellung des Quecksilberniveaus im Capillarapparat entspricht, und zweitens der eigentlichen zeitlichen Verfolgung der Änderung des Niveaus bei einem Durchflußversuch. Die Feststellung des dem einzelnen Quecksilberniveau entsprechenden Unterdruckes ist notwendig, da das Niveau des Quecksilbers im Kohletiegel⁴⁾ sinkt, sobald der Metallspiegel im Capillarapparat steigt, man das jeweilige Niveau des Metalls im Kohletiegel aber nicht optisch beobachten kann. Dieser Unterdruck wurde an dem Wassermanometer bei gleichzeitiger Feststellung des Hg-Niveaus, an dem auch sonst die Druckablesungen erfolgen, abgelesen.

Ein aus durchsichtigem Quarz hergestellter Capillarapparat wurde samt dem Schutzrohr des Thermoelementes in den mit einer

¹⁾ *Compt. rend.* 110 (1890), 1160, 1238; 113 (1891), 9, 49.

²⁾ *Journ. and Proc. Roy. Soc. New South Wales* 29 (1895), 77.

³⁾ *Wissensch. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt* 4 (1905), 153.

⁴⁾ Es muß hier auf die Beschreibung der Apparatur in den früheren Abhandlungen verwiesen werden.

bestimmten abgewogenen Menge Quecksilber gefüllten Kohletiegel gestellt und an einem Stativ senkrecht befestigt. In einiger Entfernung von dem Viscosimeter wurde ein Fernrohr, das innen mit einer Skala versehen war, postiert und genau auf das Gefäß des Capillarapparates eingestellt. Man sieht dann die Skala auf den Capillarapparat projiziert und kann Quecksilberhöhen direkt bei bestimmten Skalenteilen feststellen.

Wenn man nun in der gesamten Apparatur sich einen bestimmten Druck einstellen läßt, kann man am Wassermanometer diesen Druck, zu dem eine bestimmte, in der Fernrohrskala fixierte Quecksilberhöhe gehört, ermitteln. Wenn dies für mehrere Quecksilberstellungen ausgeführt ist, ist damit der oben als erster dieser Messungen genannte Teil erledigt. Dann wird ein normaler Durchflußversuch gemacht und das Durchwandern der Quecksilberkuppe durch die Fernrohrskala beobachtet. Diese Beobachtung mit den ersteren vereinigt, gibt den zeitlichen Mittelwert der Hg-Säule.

Zur Kontrolle wurden sämtliche Punkte des ersten Messungsteils beim Ansaugen und Ausfließen bestimmt, um eindeutige Werte zu erhalten. Wesentlich war es, bei jeder Einstellung der Quecksilberhöhe eines Punktes etwa 10—15 Minuten zu warten, bis ein Ausgleich zwischen der Außenatmosphäre und dem innerhalb der Apparatur herrschenden Druck stattgefunden hatte, da sich dieser infolge des geringen Querschnittes der Capillare recht langsam vollzieht.

Die Auswertung der Versuche erfolgte auf graphischem Wege. In einem Koordinatensystem wurden als Abszissen die Sekunden, als Ordinaten die entsprechenden Quecksilberhöhen eingetragen. Aus der sich ergebenden Kurve wurde die mittlere zeitliche Druckhöhe durch graphische Integration gesucht. Zu diesem Zweck legte man durch die von der Kurve eingeschlossenen Flächen eine Horizontale, deren Abstand von der x -Achse die mittlere zeitliche Höhe angibt. Die folgende Abbildung (Fig. 1) zeigt ein Schema der Auswertung durch graphische Integration.

Die Resultate der optischen Beobachtung ergaben größtenteils gleiche oder nahezu gleiche Werte wie die nach erwähntem Gesetz mit dem Faktor 1 errechneten; Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der gewonnenen Resultate, jede Gruppe ist mit einem Apparat und verschiedenen Geschwindigkeiten ermittelt. Es kann also der Faktor 1 der HAGENBACH'schen Korrektur als hinreichend gesichert gelten.

Von Wert ist ferner die Feststellung, daß die auf optischem Wege erhaltenen mittleren zeitlichen Höhen ganz dieselbe Abhängigkeit von der Geschwindigkeit zeigen wie die indirekt durch die Formel ermittelten Höhen.

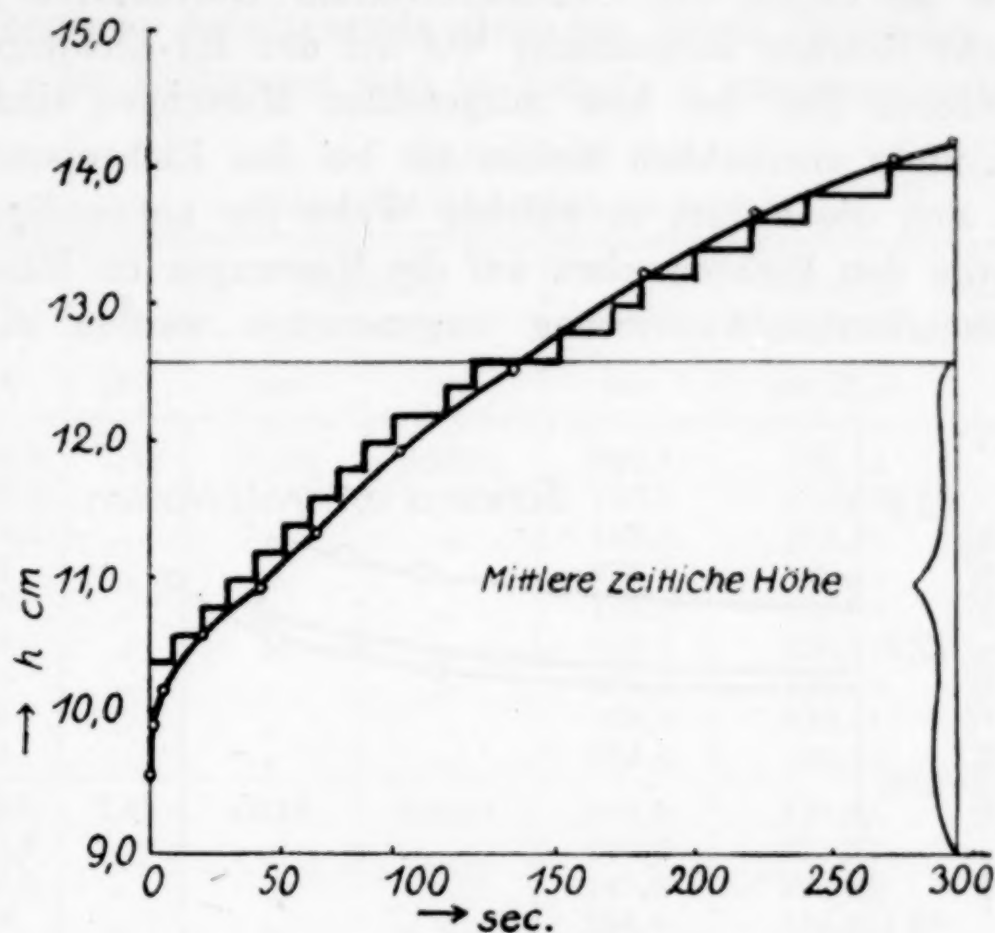


Fig. 1.

Änderung der Druckhöhe des Hg im Capillarapparat mit der Zeit bei einem Durchflußversuch.

Tabelle 1.

Mittlere zeitliche Höhe nach POISEUILLE-HAGENBACH		Mittlere zeitliche Höhe nach optischer Beobachtung
Faktor 1 in cm	Faktor 1,12 in cm	in cm
12,58	12,56	12,58
12,29	12,24	12,29
12,18	12,10	12,17
12,62	12,60	12,62
12,30	12,24	12,28
12,52	12,50	12,52
12,33	12,26	12,31
12,27	12,16	12,24
12,81	12,78	12,80
12,49	12,44	12,48
12,40	12,31	12,30
11,06	10,97	11,04
11,04	10,92	11,02
11,04	10,87	11,03

III. Ergänzungen zum in Abhandlung II mitgeteilten Berechnungsverfahren.

Bei den Versuchen der Mitteilung II hatten mit Ausnahme derjenigen bei Cu_3Sn die HAGENBACH'schen Korrekturen ähnliche prozentische Beträge ausgemacht wie bei den Hg-Eichungen. Bei einem größeren Teil der hier mitgeteilten Messungen sind jedoch die H. K. nicht unerheblich kleiner als bei den Eichversuchen und es erhob sich die Frage, in welcher Weise die notwendige Extrapolation von den Eichversuchen auf die Messungen im Rahmen der früher geschilderten Auswertung vorgenommen werden kann. Es

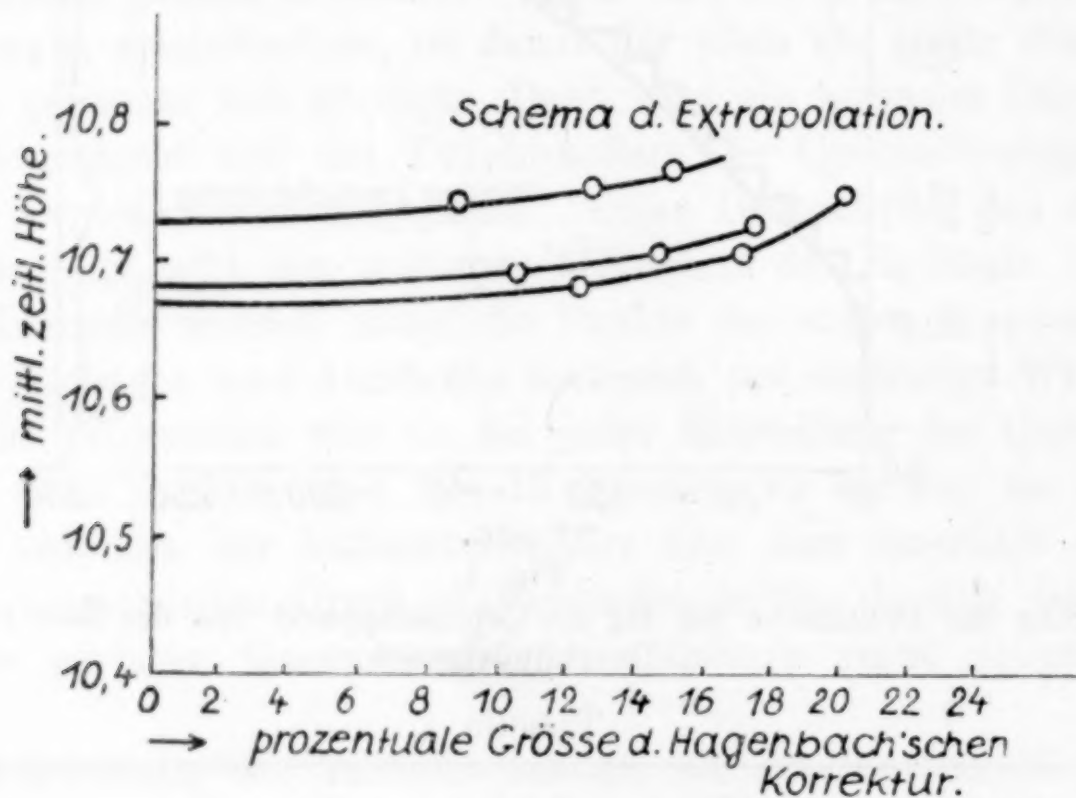


Fig. 2.

Abhängigkeit der mittleren zeitlichen Druckhöhe von der HAGENBACH'schen Korrektur bei drei verschiedenen Gesamtdrucken.

wurde deshalb nun so gearbeitet, daß (vgl. Mitteilung II, S. 127) bei zwei höheren Temperaturen geeicht wurde, wodurch zusammen mit dem Werte für Raumtemperatur sich für jeden angewandten wirkenden Druck bei drei verschiedenen Beträgen der H. K. Werte für die mittlere zeitliche Höhe der Metallsäule ergaben. Aus der Lage der drei Punkte ließ sich besser eine Extrapolation für geringere H. K. ausführen. Es geht dies aus Fig. 2 hervor, in der für drei wirkende Drucke die Abhängigkeit der mittleren Metallhöhe vom Betrage der H. K. gezeichnet ist. Die in Fig. 2 dargestellten Kurven sind für sämtliche Quecksilbereichungen ähnlich gefunden

worden. Was die Genauigkeit der auf diese Weise erhaltenen Punkte anbetrifft, so ergab sich beim rechnerischen Nachprüfen der möglichen Extrapolation, daß die Schwankung höchstens 0,5% für den η -Wert beträgt. In den meisten Fällen betrug sie nur etwa 0,3%. Für vorliegende Arbeit wurde stets das Mittel verwendet. Die Ergebnisse aller Eichungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.
Quecksilbereichungen.

Nr.	t	v	Capillare		τ	Mittlerer Saugdruck	Mittlere zeitliche Höhe
	°C	cm ³	l cm	r cm	sec	cm H ₂ O	cm
I	19,5	7,49	10,16	0,0251	290,3	199,22	12,58
	19,4	"	"	"	180,8	215,05	12,29
	19,2	"	"	"	138,2	231,10	12,18
	88	"	"	"	226,7	199,11	12,58
	90	"	"	"	155,2	213,68	12,43
	92	"	"	"	124,4	228,47	12,48
	130	"	"	"	122,3	225,50	12,60
	130	"	"	"	153,1	210,71	12,53
	130	"	"	"	224,4	195,79	12,62
Ia	16,2	7,45	10,16	0,0251	342,5	199,77	12,95
	16,8	"	"	"	192,7	215,57	12,56
	17,0	"	"	"	145,9	231,39	12,50
	89	"	"	"	256,4	198,55	12,86
	88	"	"	"	164,6	213,24	12,63
	85	"	"	"	130,3	228,37	12,67
	130	"	"	"	252,4	196,05	12,91
	131	"	"	"	161,1	210,50	12,73
II ¹⁾	20,8	6,95	11,52	0,0283	206,8	197,44	12,62
	"	"	"	"	121,8	214,62	12,30
	"	"	"	"	94,0	231,39	12,30
IIa	20	6,97	11,52	0,0283	186,6	199,57	12,52
	21,4	"	"	"	122,7	214,60	12,33
	21,4	"	"	"	93,5	231,64	12,27
	85	"	"	"	141,1	198,82	12,46
	86	"	"	"	102,5	212,58	12,33
	88	"	"	"	81,2	228,70	12,34
	118	"	"	"	134,2	197,75	12,50
	117	"	"	"	97,8	211,50	12,35
	118	"	"	"	80,3	226,40	12,45
IIb ²⁾	21,4	6,97	11,52	0,0283	125,5	214,60	12,41
	21,4	"	"	"	95,7	231,64	12,40
IIc ³⁾	21,5	6,97	11,52	0,0283	147,8	214,57	12,99
	21,5	"	"	"	107,4	231,50	12,99
III ¹⁾	26	6,88	11,53	0,0277	191,4	203,78	12,80
	25,5	"	"	"	129,7	216,28	12,49
	"	"	"	"	100,4	231,39	12,40

¹⁾ Keine Messungen mit diesem Apparat. ²⁾ Erste Nacheichung. ³⁾ Zweite Nacheichung.

Tabelle 2. (Fortsetzung).

Nr.	t °C	v cm ³	Capillare		τ sec	Mittlerer Saugdruck cm H ₂ O	Mittlere zeit- liche Höhe cm
			l cm	r cm			
III a	26,0	6,83	11,53	0,0277	172,2	203,83	12,55
	"	"	"	"	123,6	216,65	12,36
	"	"	"	"	97,4	231,32	12,29
	85	"	"	"	144,5	202,56	12,53
	"	"	"	"	108,9	214,22	12,36
	83	"	"	"	88,0	228,37	12,32
	131	"	"	"	130,3	201,50	12,50
	132	"	"	"	100,2	213,12	12,38
	129	"	"	"	84,2	226,04	12,43
III b ¹⁾	19	6,83	11,53	0,0277	176,9	204,82	12,59
	"	"	"	"	127,3	217,09	12,42
	"	"	"	"	100,0	231,84	12,35
	85	"	"	"	146,0	202,53	12,56
	"	"	"	"	110,8	213,97	12,43
	83	"	"	"	88,9	228,34	12,38
IV	21	6,90	10,33	0,0278	136,5	191,40	11,10
	"	"	"	"	106,5	204,52	11,06
	"	"	"	"	89,4	217,07	11,04
	"	"	"	"	76,0	231,80	11,04
	83	"	"	"	92,9	203,12	11,06
	81	"	"	"	80,0	214,84	11,06
	80	"	"	"	69,4	228,64	11,09
	137	"	"	"	85,2	202,28	11,08
V	20	5,98	10,13	0,0209	236,7	204,44	10,74
	"	"	"	"	196,1	217,10	10,69
	"	"	"	"	165,0	232,12	10,68
	85	"	"	"	196,4	203,48	10,75
	83	"	"	"	167,4	215,33	10,71
	"	"	"	"	143,5	229,15	10,71
	127	"	"	"	181,2	202,52	10,76
	125	"	"	"	154,8	214,16	10,72
	"	"	"	"	135,3	226,82	10,75
	"	"	"	"			

IV. Allgemeines über die Ausführung der Viscositätsmessungen.

Zur Herstellung der zu untersuchenden Metalle und Legierungen wurden nur reinste Metalle von MERCK bzw. KAHLBAUM verwendet. Die Metalle bzw. Legierungen wurden je nach der niedrigsten Temperatur, bei der Messungen erfolgen sollten, unter Zugrundelegung bekannter Dichtemessungen (gegebenenfalls erfolgte Interpolation) auf 1 mg genau eingewogen, entsprechend dem zur Eichung dienenden Quecksilberquantum. Die Messungen wurden in einem Heraeus-Ofen ausgeführt und zwar begann man bei der höchsten Temperatur, bei den Kupferlegierungen gewöhnlich bei 1000° C. Bei der immer

¹⁾ Nacheichung.

ausgeführten Wiederholung einer Versuchsreihe steigerte man die Temperatur auf 1100°C . Die Viscositätsmessung bei dieser Temperatur erfolgte nach Möglichkeit nur einmal bei jeder Kupferlegierung, um den Capillarapparat zu schonen. Das reine Cu wurde jedoch mehrmals (s. u.) gemessen.

Zur Sicherheit wurden zahlreiche Messungen bei zwei Unterdrücken ausgeführt, und zwar so, daß abwechselnd, beispielsweise bei 1100°C mit einem, bei 1000°C mit zwei Drücken und so fort, gemessen wurde. Die niedrigste Temperatur war in der Regel etwa 100°C über dem Schmelzpunkt des betreffenden Materials. Die Höhen der Wassersäulen, die den Unterdruck angeben, wurden je nach dem spezifischen Gewicht des zu messenden Metalls eingestellt, und zwar wurden nach Möglichkeit ähnliche Drucke wie bei den Quecksilbereichversuchen gewählt, so nämlich, daß die Werte Wassersäule Metall-dichte die gleichen waren. Auf diese Weise erhielt man Drucke, für welche die mittlere zeitliche Höhe innerhalb des mit Quecksilber gemessenen Bereiches lag, wenigstens, was den mittleren wirksamen Unterdruck anbetrifft.

Nach jeder Versuchsreihe fand eine Nacheichung des Capillarapparates mit Quecksilber statt, um festzustellen, ob sich das Viscosimeter geändert habe. In der Mehrzahl der Fälle ergab jedoch die Nacheichung, die gewöhnlich nur bei Zimmertemperatur stattfand, innerhalb der Fehlergrenze die gleichen Werte wie die ursprüngliche Quecksilbereichung, selten auftretenden, sich zwischen beschränkten Grenzen haltenden Abweichungen wurde man durch Mittelwertbildung gerecht. Der mittlere Fehler der gefundenen η -Werte dürfte auch bei den hier mitgeteilten Messungen von der Größenordnung $\pm 1\%$, wie früher angegeben, sein.

Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen und Schonung hielt ein Capillarapparat, sofern bei Temperaturen über 1000°C experimentiert wurde, nicht mehr als zwei bis drei Versuchsreihen aus, da dann die Capillare oder der Fuß brüchig wurden.

V. Ergebnisse der Messung der inneren Reibung.

a. Reine Metalle.

1. Kupfer.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Werte für Cu sind in drei verschiedenen Versuchen mit verschiedenen Apparaten erhalten worden, ihre Übereinstimmung ist recht zufriedenstellend. Für die Größe

der inneren Reibung des Cu wurde bei 1188° im Mittel 0,0325 erhalten, ein Wert, der beträchtlich höher ist, als die bisher bei Metallen festgestellten Zahlen.

Infolge der Schwierigkeit der Messung war eine genaue Ermittlung des Temperaturkoeffizienten nicht möglich.

Tabelle 3.

Metall	t °C	Mittlerer Saugdruck cm H ₂ O	Zeit α sec	Mittlerezeit- liche Druck- höhe cm	η $\frac{g}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$	Hg. Eichung
Cu	1145	130,32	341,2	12,36	0,0341	IIb
"	1179	147,67	226,8	12,92	0,0319	IIc
"	1187	131,00	331,4	12,35	0,0325	IIIb
"	1189	146,47	230,5	12,32	0,0327	"
Sb	1002	106,62	117,7	12,33	0,00905	IIIb
"	900	107,78	126,6	12,33	0,00999	"
"	902	97,96	193,6	12,48	0,01010	"
"	801	102,40	176,1	12,42	0,01113	"
"	702	104,48	191,7	12,39	0,01289	"
"	702	97,88	276,7	12,55	0,01304	"
Pb	844	172,18	164,4	10,68	0,01185	V
"	703	175,12	182,2	10,68	0,01354	"
"	703	164,72	212,1	10,68	0,01349	"
"	551	178,60	219,4	10,67	0,01700	"
"	456	179,18	264,6	10,66	0,02059	"
"	441	179,36	271,7	10,66	0,02116	"

2. Antimon.

Die Viscosität von Antimon wurde in dem Temperaturbereich zwischen 700 und 1000° C untersucht. Die Messungen boten keine bedeutenden Schwierigkeiten. Der Größenordnung nach sind die Werte der inneren Reibung von Antimon mit denen anderer Metalle, z. B. Wismut, Zinn, vergleichbar. Die Temperaturabhängigkeit ist verhältnismäßig gering. Am größten ist sie in der Nähe des Schmelzpunktes (Tabelle 3 und Figur 3).

3. Blei.

Die innere Reibung von Blei wurde bei 850, 700, 550 und 400° gemessen. Besondere Schwierigkeiten waren bei den drei erstgenannten Temperaturen nicht zu verzeichnen. Unterhalb 550° C traten jedoch Unregelmäßigkeiten auf, wie sie auch ARPI¹⁾ bei seinen

¹⁾ Z. f. Metallkunde 5 (1914), 142.

Untersuchungen beobachtete. Die Reduktionswirkung des Wasserstoffs läßt nämlich hier ganz erheblich nach, dazu tritt das Ansteigen der inneren Reibung, so daß öfters Verstopfungen der Capillare eintraten, die nur dadurch behoben werden konnten, daß man die Temperatur erhöhte. Unterhalb von 400°C war es unmöglich, noch brauchbare Zeitmessungen zu erzielen.

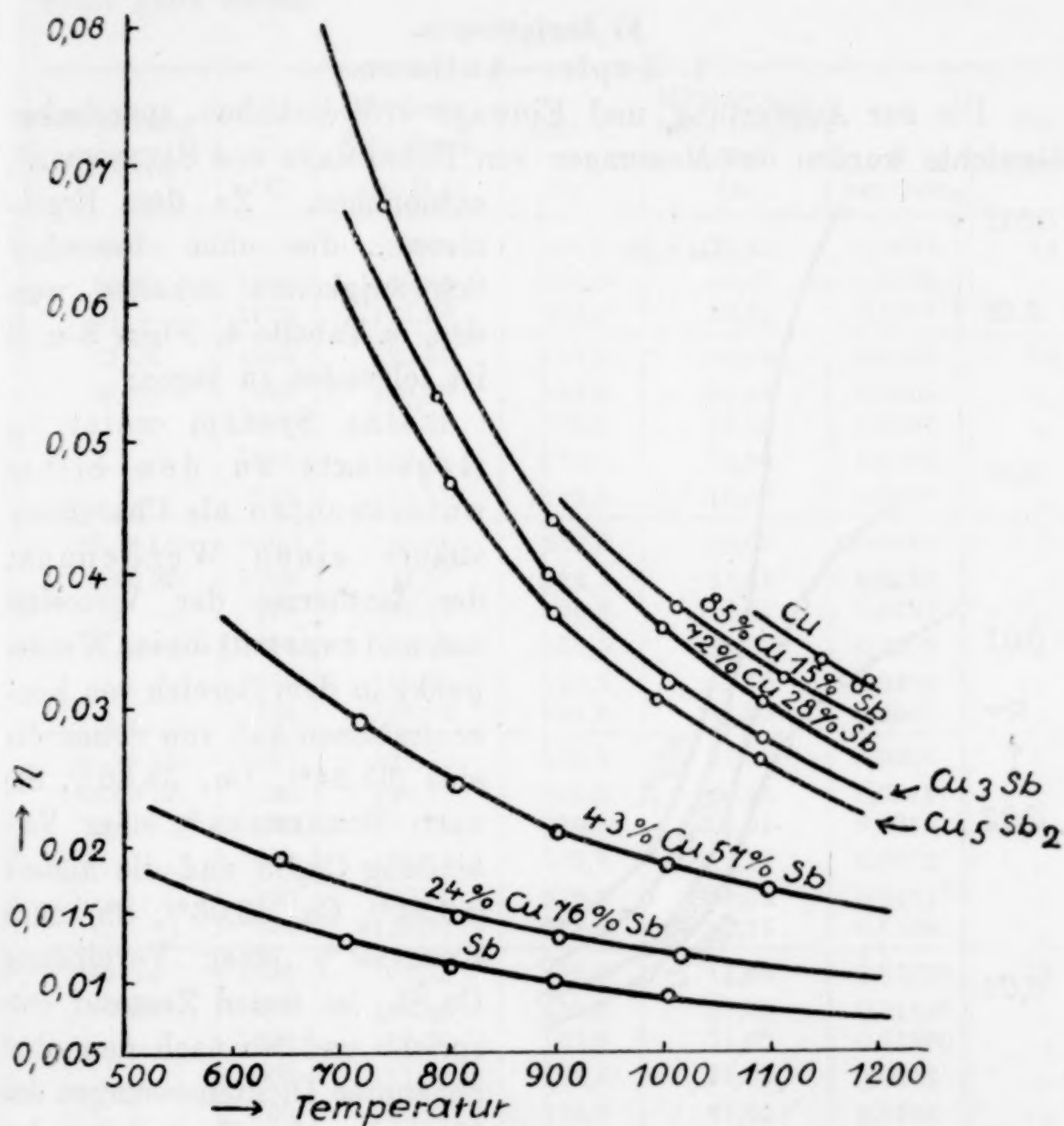


Fig. 3.

Innere Reibung von Cu-Sb-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die innere Reibung von Blei wurde als ziemlich beträchtlich ermittelt, größer als bei Quecksilber, Zinn, Wismut, Antimon, jedoch kleiner als bei Kupfer. Auf den Schmelzpunkt extrapoliert ergibt sich für η ein Wert von nahezu 0,030, was in Übereinstimmung mit den Angaben von Plüss¹⁾ steht, die nach ungefähren Messungen

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 93 (1915), 32.

für die innere Reibung des flüssigen Bleies die Größenordnung 0,03 angibt. FAWSITT¹⁾ fand für Blei von 330° C ein η von 0,032; dabei ist zu bedenken, daß nach seiner Methode meist zu hohe Werte gefunden wurden, wie bereits in der Abhandlung II früher gezeigt worden ist. Zu bemerken wäre, daß der Temperaturkoeffizient in der Nähe des Schmelzpunktes besonders groß ist (s. Tabelle 3 und Figur 7).

b) Legierungen.

1. Kupfer-Antimon.

Die zur Auswertung und Einwage erforderlichen spezifischen Gewichte wurden den Messungen von BORNEMANN und SAUERWALD²⁾

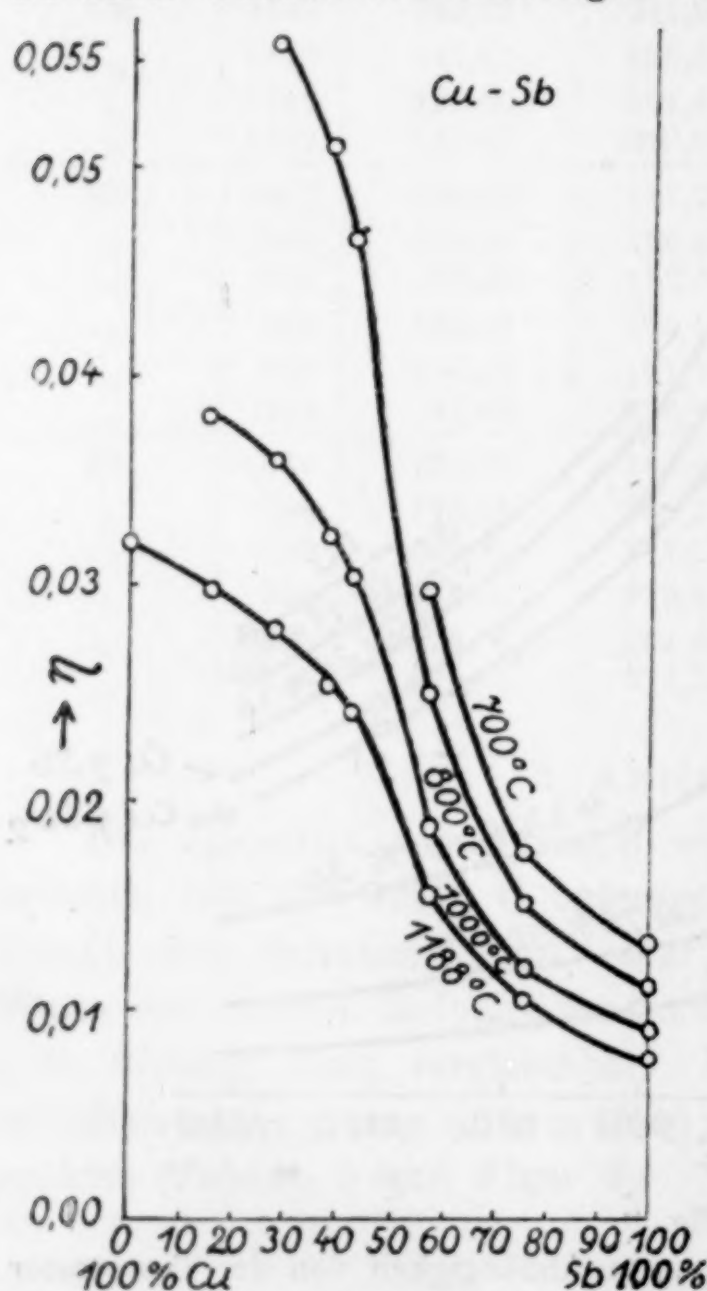


Fig. 4. Innere Reibung der Cu-Sb-Leg. in Abhängigkeit von der Konzentration.

Cu-Konzentration sind 0,0075 bei Antimon³⁾ und 0,0325 bei Kupfer

entnommen. Zu den Ergebnissen, die ohne besondere Schwierigkeiten erhalten wurden, (s. Tabelle 4, Figur 3 u. 4) ist folgendes zu sagen:

Das System weist im Gegensatz zu den bisher untersuchten als Charakteristikum einen Wendepunkt der Isotherme der Viscosität auf, und zwar tritt dieser Wendepunkt in dem Bereich von Konzentrationen auf, von denen die eine (61,34% Cu, 38,66% Sb) nach BORNEMANN³⁾ einer Verbindung Cu_3Sb und die andere (56,94% Cu, 43,06% Sb) nach REIMANN⁴⁾ einer Verbindung Cu_5Sb_2 im festen Zustand entspricht und wo nach den eben genannten Dichtemessungen das Maximum der Kontraktion bei Legierungsbildung liegt. Die

Zahlen für den beträchtlichen Anstieg der Viscosität mit der

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London, Serie A 1908, 290; Journ. Chem. Soc. 93 (1908), 1299.

²⁾ Z. f. Metallkunde 14 (1922), S. 254.

³⁾ BORNEMANN, Die binären Metallegierungen.

⁴⁾ Z. f. Metallkunde 12 (1920), 321.

für 1188° C. Der höchste überhaupt gefundene Wert für η in diesem System betrug 0,0673 bei 737° C für die Konzentration 72% Cu, 28% Sb. Der Temperaturkoeffizient wächst im allgemeinen ebenfalls mit steigender Kupferkonzentration. In Tabelle 7 sind die Werte von $d\eta/dt$ für zwei Temperaturen zusammengestellt. Der für Kupfer erhaltene Temperaturkoeffizient ist, wie oben bemerkt, nicht ganz sicher.

Tabelle 4.

Legierung in Proz.	t °C	Mittlerer Saugdruck cm H ₂ O	Zeit τ sec	Mittlere zeit- liche Druck- höhe cm	η $\frac{g}{cm \cdot sec.}$	Hg- Eichung
85 Cu	1108	130,77	491,7	12,45	0,0328	Ia
15 Sb	1006	130,88	602,2	12,47	0,0378	"
" "	1008	127,29	686,4	12,52	0,0377	"
72 Cu	1090	130,44	441,1	12,44	0,0308	Ia
28 Sb	993	130,49	537,8	12,45	0,0363	"
" "	998	123,75	682,1	12,53	0,0360	"
" "	895	127,05	772,1	12,50	0,0442	"
" "	737	130,81	1112,3	12,49	0,0673	"
61,34 Cu	1090	129,01	370,0	12,09	0,0282	I
38,66 Sb	1003	112,57	883,1	12,47	0,0323	"
" "	998	119,43	600,8	12,21	0,0324	"
" "	890	130,85	528,5	12,09	0,0402	"
" "	788	130,82	729,2	12,10	0,0536	"
" "	786	123,29	951,3	12,20	0,0541	"
56,94 Cu	1087	127,73	348,8	12,09	0,0266	I
43,06 Sb	990	120,37	529,0	12,16	0,0311	"
" "	989	110,51	918,8	12,51	0,0314	"
" "	895	121,41	633,9	12,17	0,0372	"
" "	790	130,73	619,9	12,09	0,0471	"
" "	797	122,71	798,8	12,17	0,0469	"
43 Cu	1096	109,92	170,2	11,04	0,01683	IV
57 Sb	998	109,82	193,8	11,04	0,01867	"
" "	1000	116,30	161,6	11,03	0,01860	"
" "	900	117,68	181,4	11,03	0,0212	"
" "	802	125,22	180,9	11,02	0,0248	"
" "	802	119,56	205,2	11,03	0,0247	"
" "	715	128,10	204,9	11,02	0,0295	"
" "	715	120,76	240,5	11,03	0,0293	"
24 Cu	1011	108,34	172,9	12,39	0,01176	IIIb
76 Sb	1015	115,06	137,9	12,33	0,01183	"
" "	903	109,86	188,2	12,40	0,01304	"
" "	903	117,32	145,9	12,33	0,01302	"
" "	806	118,50	161,9	12,33	0,01476	"
" "	804	110,74	213,3	12,40	0,01483	"
" "	644	121,41	201,4	12,33	0,01904	"
" "	644	113,04	267,1	12,41	0,01886	"

2. Kupfer-Zinn.

Im System Kupfer-Zinn wurde ebenfalls die Viscosität mehrerer Legierungen gemessen (vgl. Tab. 5). Die innere Reibung des Zinns war bereits von TÖPLER¹⁾ (II) untersucht worden. Die spezifischen

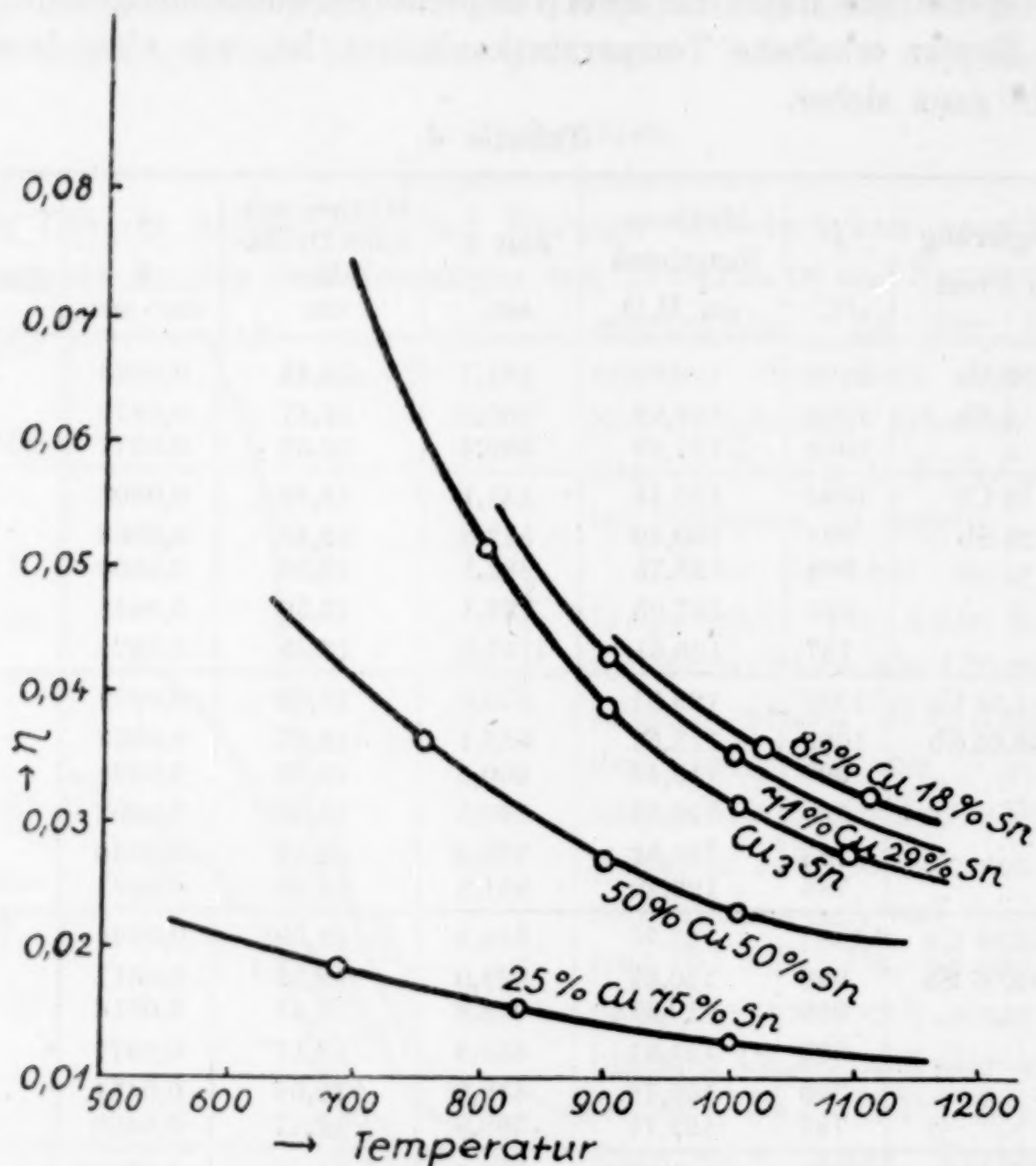


Fig. 5.

Innere Reibung der Cu-Sn-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Gewichte der Legierungen wurden den Dichtemessungen von BORNE-MANN und SAUERWALD²⁾ entnommen. Da die Temperaturen durchweg mehr als 600° C betrugen, war die Reduktionswirkung des Wasserstoffes gut, und man erhielt infolgedessen meistens sofort innerhalb der Fehlergrenzen konstante Zeitmessungen, die sich bei der Wiederholung der Versuchsreihe verhältnismäßig leicht reproduzieren ließen.

¹⁾ l. c.

²⁾ Z. f. Metallkunde 14 (1922), 145.

Tabelle 5.

Legierung in Proz.	t °C	Mittlerer Saugdruck cm H ₂ O	Zeit α sec	Mittlere zeit- liche Druck- höhe cm	η $\frac{g}{cm \cdot sec}$	Hg- Eichung
82 Cu	1110	130,72	231,2	11,03	0,0326	IV
18 Sn	1025	130,78	263,5	11,03	0,0360	"
" "	1025	123,24	319,2	11,04	0,0362	"
71 Cu	1000	130,64	255,5	11,03	0,0354	IV
29 Sn	1001	120,06	336,6	11,04	0,0356	"
" "	900	130,34	322,5	11,03	0,0431	"
" "	898	127,38	349,2	11,03	0,0434	"
61,64 Cu	1096	116,34	273,2	11,04	0,0274	IV
38,36 Sn	1005	119,28	297,7	11,04	0,0316	"
" "	1005	124,58	259,0	11,03	0,0318	"
" "	900	127,26	308,7	11,03	0,0393	"
" "	900	120,76	367,5	11,04	0,0393	"
" "	800	130,46	386,9	11,03	0,0518	"
" "	799	122,20	483,5	11,04	0,0519	"
50 Cu	1005	129,58	160,0	11,02	0,0229	IV
50 Sn	1005	113,28	240,4	11,04	0,0228	"
" "	902	130,71	186,6	11,02	0,0270	"
" "	903	115,70	271,4	11,04	0,0269	"
" "	756	131,06	260,3	11,03	0,0364	"
" "	755	122,24	325,1	11,04	0,0365	"
25 Cu	999	119,82	242,0	10,66	0,01279	V
75 Sn	1001	107,03	330,6	10,71	0,01266	"
" "	833	123,24	272,9	10,66	0,01509	"
" "	830	113,64	341,1	10,68	0,01510	"
" "	688	127,44	312,1	10,66	0,01833	"
" "	685	116,69	397,0	10,68	0,01833	"

Die Resultate der Untersuchungen (Tab. 5, Fig. 5 u. 6) ergeben ein ähnliches Bild der Viscosität wie bei dem System Kupfer-Antimon und zwar ist die Isotherme von 1188° C (vgl. Fig. 5) ebenfalls durch das Auftreten eines Wendepunktes gekennzeichnet. Dieser tritt im Bereiche der Konzentration entsprechend der ähnlich wie bei den Cu-Sb-Legierungen ausgezeichneten Zusammensetzung von Cu₃Sn auf. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität verhält sich ähnlich wie im System Kupfer-Antimon. In Tab. 7 sind je zwei Temperaturkoeffizienten der einzelnen Konzentrationen zusammengestellt.

An der Legierung der Zusammensetzung Cu₃Sn hatte TÖPLER schon früher (II) Messungen ausgeführt, im wesentlichen um zunächst die Größenordnung der Viscosität bei einer Legierung festzustellen, bei der mit ziemlicher Sicherheit mit molekularen Be-

sonderheiten zu rechnen war. Die von TÖPLER angegebenen Zahlen liegen höher als die jetzt ermittelten; die letzteren sind als maß-

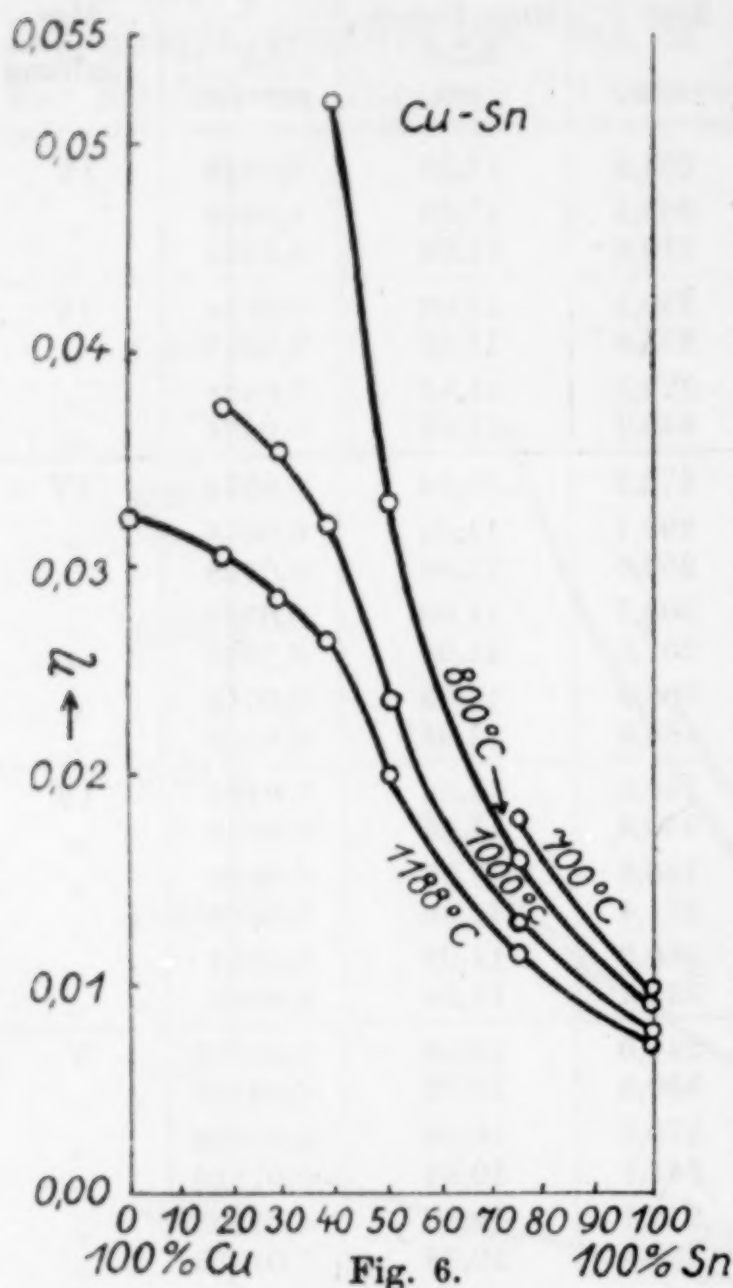


Fig. 6.
Innere Reibung der Cu-Sn-Legierungen in
Abhängigkeit von der Konzentration.

gebend anzusehen, da die TÖPLER'sche Messung unter den früheren gerade die einzige war, für deren Auswertung die seinerzeit angewandte Extrapolation bei der Berechnung der Druckhöhen (vgl. Abschn. III) nicht sicher genug war. Eine Nachrechnung hat ergeben, daß diese Unsicherheit etwa 3% Differenz gegenüber den nach unseren neuen Erfahrungen aus den früheren Daten berechneten Werten mit sich gebracht hatte. Es ergibt sich so, daß die Abweichung bei gleichartiger Auswertung nur etwa 3—4% beträgt, was bei dem vorläufigen Charakter der früheren Messung und den damals geringen Erfahrungen bei höheren Temperaturen noch erträglich genannt werden kann.

3. Blei-Wismut.

Das System Blei-Wismut, dessen innere Reibung bereits ARPI (l. c.)¹⁾ und SAUERWALD (l. c.) untersucht hatten, wurde aus mehreren Gründen aufs neue gemessen. Zunächst wollte man feststellen, um welchen Betrag die η -Werte der von SAUERWALD gemessenen Legierungen von den nach dem neuen Berechnungsverfahren ermittelten Resultaten abweichen würden. Allgemein war es auch von Interesse, nunmehr die Viscosität eines Metallsystems zu kennen, in dem — wie bei den oben genannten Cu-Legierungen — die eine Komponente eine hohe innere Reibung aufweist, sonst jedoch keine Besonderheiten des Verhaltens bekannt sind.

¹⁾ Dieser, wie früher erwähnt, mit stark fehlerhaftem Ergebnis.

Da die innere Reibung des Wismuts bekannt ist (Messungen von PLÜSS und TÖPLER), wurde zunächst eine der drei von SAUERWALD untersuchten Legierungen gemessen, und zwar die Konzentration 51,3% Blei, 48,7% Wismut (Gewichtsprozente). Die spezifischen Gewichte entnahm man den Dichtemessungen von ARPI (l. c.). Bei den niedrigeren Temperaturen traten ähnlich wie bei Blei Schwierigkeiten auf. Es war infolge derselben auch nicht möglich,

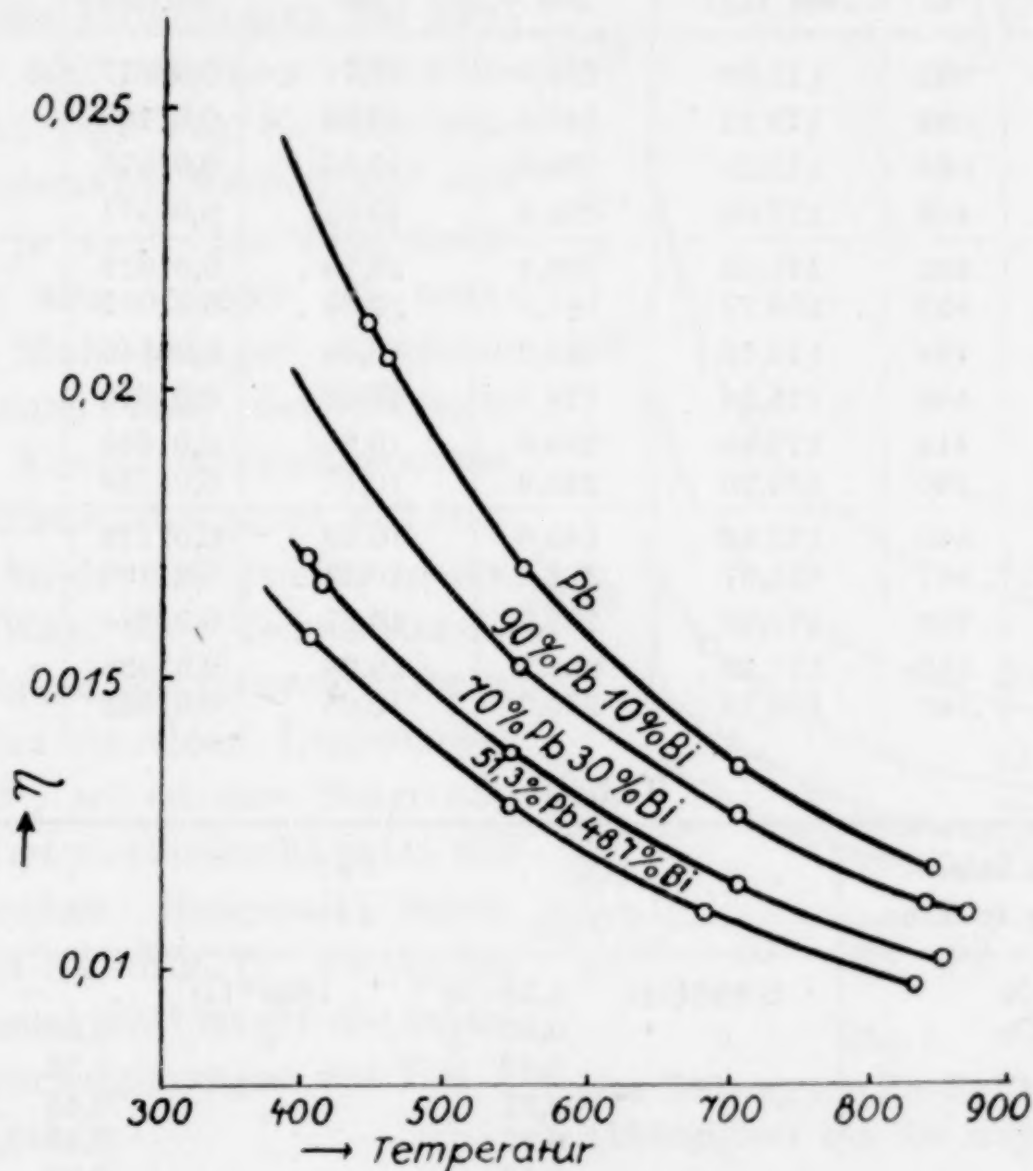


Fig. 7.

Innere Reibung von Pb-Bi-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

die von SAUERWALD gefundenen Werte bei 330° und 170° C direkt zu reproduzieren. Der Hauptgrund für diese Schwierigkeiten gegenüber den SAUERWALD'schen Messungen mag darin gelegen haben, daß jetzt engere Capillaren, die sich leichter verstopften, verwendet wurden. Eine Extrapolation der Reibungskurve der Legierung 51,3% Blei, 48,7% Wismut, die ziemlich genau möglich ist, da es sich nur um 70° C handelt, zeigt nur eine geringe Abweichung gegenüber dem nach der früheren Methode ermittelten Werte. Der

neue Wert ist ein wenig größer. Dieses Ergebnis war auch zu erwarten, da früher die Veränderlichkeit der mittleren zeitlichen Höhe bei verschiedenem Unterdruck für die Auswertung nicht berücksichtigt worden war.

Tabelle 6. ¹⁾

Legierung in Proz.	<i>t</i> °C	Mittlerer Saugdruck cm H ₂ O	Zeit <i>τ</i> sec	Mittlere zeit- liche Druck- höhe cm	η $\frac{g}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$	Hg- Eichung
51,3 Pb	833	171,09	136,0	10,71	0,00977	V
48,7 Bi	682	173,32	149,5	10,68	0,01100	"
" "	543	175,36	169,6	10,67	0,01276	"
" "	403	177,63	202,9	10,67	0,01571	"
70 Pb	852	171,13	139,6	10,70	0,01019	V
30 Bi	852	160,72	161,0	10,69	0,01021	"
" "	704	173,48	153,2	10,69	0,01145	"
" "	543	175,24	178,7	10,67	0,01370	"
" "	413	177,65	213,0	10,67	0,01668	"
" "	403	166,90	258,9	10,67	0,01728	"
90 Pb	840	172,54	155,0	10,69	0,01114	V
10 Bi	867	151,97	212,7	10,72	0,01100	"
" "	704	174,98	171,2	10,67	0,01274	"
" "	550	177,42	201,5	10,66	0,01526	"
" "	545	166,79	236,7	10,68	0,01522	"

Tabelle 7.

Metall bzw. Legierung in Proz.		$\frac{d\eta}{dt}$			
Cu	85 Cu	1188° C :	0,36 · 10 ⁻⁴	1050° C :	—
	72 "	"	0,36 "	"	0,50 · 10 ⁻⁴
	61,34 "	"	0,37 "	"	0,53 "
	56,94 "	"	0,37 "	"	0,48 "
	43 "	"	0,37 "	"	0,45 "
	24 "	"	0,16 "	"	0,19 "
	Sb	"	0,12 "	"	0,13 "
Cu Rest Sn	82 Cu Rest Sn	1188° C :	0,36 · 10 ⁻⁴	1050° C :	0,43 · 10 ⁻⁴
	71 "	"	0,37 "	"	0,44 "
	61,64 "	"	0,37 "	"	0,44 "
	50 "	"	0,20 "	"	0,25 "
	25 "	"	0,10 "	"	0,11 "
Pb Rest Bi	90 Pb Rest Bi	800° C :	0,12 · 10 ⁻⁴	400° C :	0,65 · 10 ⁻⁴
	70 "	"	0,11 "	"	0,40 "
	51,3 "	"	0,08 "	"	0,25 "
		"	0,07 "	"	0,22 "

¹⁾ Vgl. dazu die in Abhandlung I mitgeteilten Ergebnisse an weiteren Legierungen dieser Reihe.

Alsdann wurden die Legierungen 70% Blei, 30% Wismut und 90% Blei, 10% Wismut bei ähnlichen Temperaturen, wie erwähnt, gemessen (Tab. 6). Man fand ein Ansteigen der Viscosität mit wachsendem Bleigehalt. Im Gegensatz zu den beiden vorgenannten Systemen zeigen hier die Isothermen bei 800° und 400° keinen Wendepunkt (vgl. Fig. 8). Sie weisen normalen Verlauf auf und sind je nach der Temperatur mehr oder weniger im negativen Sinne gebogen mit einem Ansteigen nach der Bleiseite des Konzentrationsdiagramms. Am deutlichsten prägt sich letzteres bei der 400°-Isotherme aus.

Was die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung bei den einzelnen Legierungen betrifft, so ist eine Steigerung des Temperaturkoeffizienten mit steigendem Bleigehalt festzustellen (vgl. Fig. 7). $d\eta/dt$ bei 400° und 800° ist für die untersuchten Legierungen aus Tab. 7 zu ersehen.

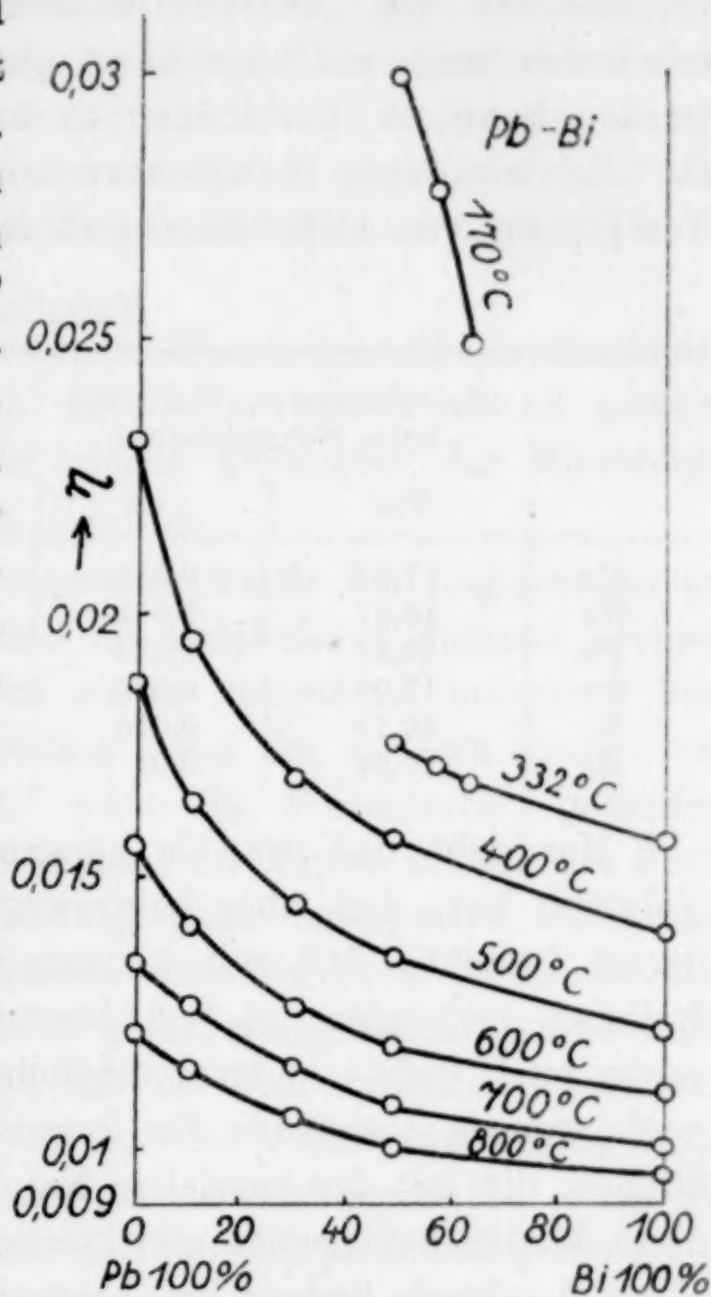


Fig. 8.
Innere Reibung von Pb-Bi-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

VI. Diskussion der Ergebnisse.

Wenngleich eine eingehende Diskussion der hier interessierenden Zusammenhänge noch bis zur Sammlung weiteren Materials verschoben werden muß¹⁾, ist eine kürzere Erörterung allgemeiner Natur doch immerhin geboten.

Bei den bisher festgestellten Zahlen für die **innere Reibung der reinen Metalle** fallen die hohen Werte für das Kupfer auf, denen

¹⁾ Insbesondere möge eine Diskussion der Anwendbarkeit der allgemeinen Anschauungen von LORENZ, HERZ, BRILLOUIN, MACLEOD u. a. m. noch vertagt werden.

sich nur diejenigen für das Blei nähern. Man kann zunächst versuchen, die Werte für die inneren Reibungen mit den Molvolumina, insbesondere bei „übereinstimmender“ Temperatur, bei der zum mindesten auch auf angenähert gleiche Raumerfüllung¹⁾ gerechnet werden kann, in Verbindung zu bringen. In der Tab. 8 ist dies für die homologen Temperaturen der Schmelzpunkte und für die Temperatur von 1100° durchgeführt.

Tabelle 8.

	Molvolumen u. Viscosität beim Schmelzpunkt		Molvolumen u. Viscosität bei 1100°	
	V _m	η	V _m	η
Cu	7,95	0,038	7,98	0,036
Sb	18,47	0,015	19,38	0,0082
Pb	19,42	0,030	21,15	0,0105
Sn	17,06	0,020	18,50	0,0075
Bi	20,75	0,018	22,82	0,0065
Hg	14,64	0,02	—	—

Man sieht, daß zwar Cu bei großer innerer Reibung ein kleines Volumen hat, daß aber keineswegs ein einfacher Zusammenhang derart besteht, daß mit kleinem Molvolumen eine große innere Reibung verbunden ist (vgl. besonders Pb, Hg). Es scheint also schon jetzt nichts anderes möglich zu sein als anzunehmen, daß noch weitere Umstände für innere Reibungen verantwortlich sein können, die mit der speziellen Natur des Stoffes zu tun haben, und diese dürften naturgemäß gleichzeitig in erster Linie in Assoziationen ihren Ausdruck finden; bei Versuchen²⁾, das Massenwirkungsgesetz auf die Dissoziation intermetallischer Verbindungen anzuwenden, waren wir früher bereits zu der Vermutung gelangt, daß im Kupfer Assoziationen vorliegen. Wir sehen uns durch die hohen Werte der inneren Reibung des Cu in dieser Vermutung bestärkt. Wie vorläufig mitgeteilt sei, hat die Untersuchung der Oberflächenspannung des Cu durch Herrn DRATH einen weiteren Beweis für diese Ansicht geliefert, insofern ein positiver Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung gefunden wurde. Beim Pb dürften Assoziationen in demselben Maßstabe nicht vorliegen.³⁾ Diese Auffassungen werden durch die Ergebnisse an Legierungen bestätigt.

¹⁾ R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit. L. Voss, Leipzig 1922.

²⁾ SAUERWALD, *Z. f. Elektrochem.* 29 (1923), 86.

³⁾ Bei Hg sind Assoziationen von LIEBENOW angenommen worden. Aus den Werten der Viscosität ist eine solche Schlußfolgerung nicht zu ziehen.

Nach der Konzentrationsabhängigkeit der inneren Reibung bei Legierungen können wir bis jetzt zwei Gruppen von Legierungen unterscheiden:

1. solche, deren Isothermen keine Besonderheiten aufweisen und deren Werte für die inneren Reibungen im allgemeinen kleiner oder im wesentlichen praktisch gleich den nach der Mischungsregel berechneten Zahlen sind. (Pb-Bi, Sn-Bi);
2. solche, deren Isothermen Wendepunkte aufweisen, dergestalt, daß je nach der Konzentration sowohl positive als auch negative Abweichungen gegenüber der Mischungsregel auftreten. (Cu-Sn, Cu-Sb).

Die erste Gruppe von Isothermen wurde bei Legierungen gefunden, bei denen Besonderheiten im molekularen Zustand offenbar nicht vorliegen, sie entsprechen einem weitgehend normalen Verhalten bei der gegenseitigen Lösung. Bei der anderen Gruppe von Legierungen hatten wir früher schon die Besonderheit gefunden, daß sie sich unter Kontraktion bilden, wir hatten infolge der Form der Volumenisothermen auf Bildung ganz bestimmter Molekular-komplexe (Cu_3Sb , Cu_3Sn) geschlossen. Aus der Form der Isothermen der inneren Reibung allein wäre ein gleich weitgehender Schluß nicht zu ziehen; es kommt dies daher, daß der Fall normalen Verhaltens, wie wir oben sahen, hier nicht wie bei der Volumengestaltung durch die Mischungsregel gegeben ist und die Abweichungen hier nicht wie dort eindeutig erfaßbar sind. Wenn also die Komplexbildung überhaupt im Bereich der Cu-reicheren Legierungen bestätigt wird, so ist aus den Isothermen ein Hinweis auf die Zusammensetzung der Komplexe zwar nicht gegeben, es spricht aber auch nichts gegen die früher angenommenen Formeln. Auf der Seite der Cu-reicheren Legierungen sind leider die Temperaturkoeffizienten nicht sehr genau, immerhin scheinen die oben genannten besonderen Konzentrationen sich durch hohe Temperaturkoeffizienten auszuzeichnen.

Von KURNAKOW¹⁾ und seinen Mitarbeitern sind Isothermen der inneren Reibung organischer Lösungen aufgefunden worden, die ein stark ausgezeichnetes Maximum bei multiplen Proportionen zeigen, deren Lage sich auch mit der Temperatur nicht verschiebt. Diesen Charakter haben die von uns gefundenen Kurven nicht, was auf eine beträchtliche Dissoziation der vorhandenen Verbindungen

¹⁾ Vgl. zuletzt *Z. anorg. u. allg. Chem.* 135 (1924), 81.

schließen läßt, wie wir sie ja auch früher (l. c.) schon zu schätzen versucht hatten. Der vermutlich besonders große Temperaturkoeffizient in dem Bereich, wo der Einfluß der Verbindungsbildung in der besonders großen inneren Reibung zutage tritt, würde sich dann aus der mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation erklären. Im übrigen dürfte die Verbindungsbildung in den in Frage stehenden Cu-Legierungen aufs engste mit der Assoziation des Cu zusammenhängen, ja durch sie vielleicht gegeben sein. Wenn im Kupfer tatsächlich z. B. 3 Cu-Atome assoziiert sind, würde die Bildung von Cu_3Sn , Cu_3Al oder auch Cu_3Sb (allerdings nicht Cu_5Sb_2 ?) leicht verständlich sein, event. könnte man sich denken, daß in größere Komplexe Fremdatome statt Cu-Atomen eintreten.

Wenn man die η -Werte der zweiten Gruppe von Legierungen bei homologen Temperaturen, z. B. den Temperaturen beginnender Erstarrung miteinander vergleicht, treten stark ausgezeichnete Maxima in den entsprechenden Kurven hervor. Von diesen Höchstwerten liegt jedoch nur der eine bei multiplen Proportionen (Cu–Sn), der andere liegt bei der Konzentration eines Eutektikums (Cu–Sb). Wir halten deshalb die hier zutage tretenden Einflüsse vorläufig für komplizierter, als daß diese Betrachtungsweise schon zu neuen Einsichten führen könnte.

Die Heranziehung der Fluiditäts-Konzentrationskurven¹⁾ hat vorläufig noch keine weiteren Einblicke gegeben, nur die Besonderheit der Konzentrationen Cu_3Sn und Cu_3Sb kommt klarer zum Ausdruck.

Für die allgemeine Erkenntnis der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung sind unsere Ergebnisse von einiger Bedeutung wegen des ziemlich großen durchmessenen Temperaturbereiches. Es zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit der Fluidität, welche nach BINGHAM¹⁾ linear sein soll, tatsächlich mit ziemlicher Annäherung dieser Beziehung folgt (Fig. 9). Man beobachtet dies an reinen Metallen und merkwürdigerweise ebenso an Legierungen, auch wenn sie Komplexe enthalten. Man sieht aber auch, besonders dort, wo größere Bereiche durchmessen sind, daß eine die Fehlergrenze gerade überschreitende und vor allen Dingen systematische Abweichung von der linearen Beziehung zu konstatieren ist, dergestalt, daß Kurven, die direkt durch die gemessenen Punkte gelegt würden, nach oben durchgebogen wären. Es dürfte vorläufig keine Möglichkeit sein,

¹⁾ BINGHAM u. HARRISON, *Z. phys. Chem.* 66 (1909), 1.

diese Abweichung mit den BATSCHINSKI'schen¹⁾ Anschauungen zu deuten.

Sehr nahe liegt es, nach dem Zusammenhang der inneren Reibung mit der elektrischen Leitfähigkeit zu fragen. Sowohl

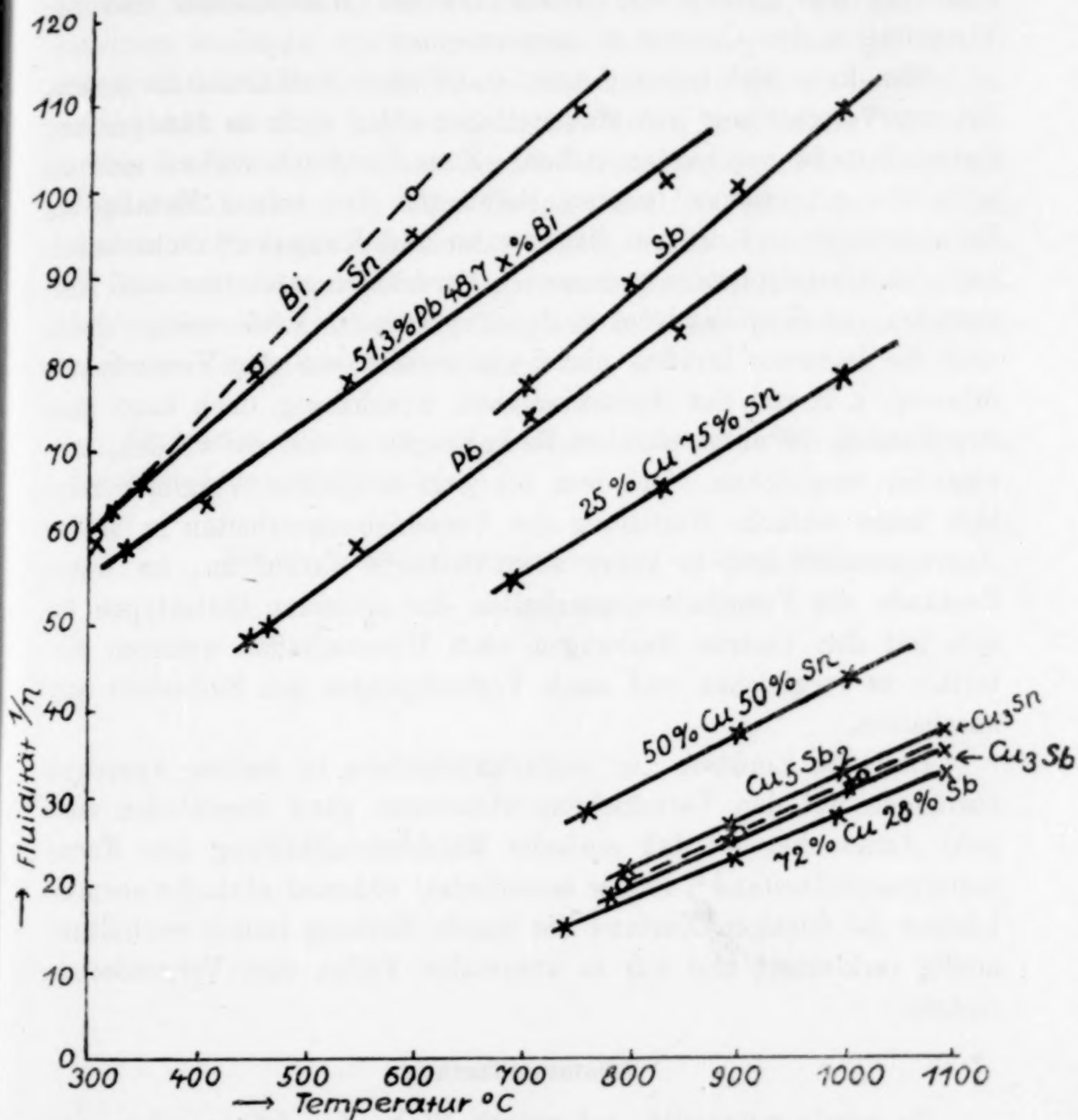


Fig. 9.
Abhängigkeit der Fluidität von der Temperatur.

wenn man die reinen Metalle daraufhin ansieht, als auch wenn man die Konzentrationsabhängigkeit bei Legierungen in die Diskussion

¹⁾ Z. phys. Chem. 84 (1913), 643. Im übrigen erscheint es bemerkenswert, daß mit steigender Fluidität auch ihre Abhängigkeit von der Temperatur steigt.

zieht, sieht man, daß die Zusammenhänge keine einfachen sind.¹⁾ Dies kann auch nicht anders sein, da bei der Leitfähigkeit noch die Elektronenkonzentration eine Rolle spielt²⁾, die unmittelbar bei der inneren Reibung nicht wesentlich ist. Bemerkenswert ist immerhin das gleichzeitige Anwachsen des Widerstandes und der Viskosität in den Cu-reichen Legierungen.

Man kann sich ferner fragen, in welchem Verhältnis die Kräfte, die zur **Verschiebung von Masseteilchen** nötig sind, im **flüssigen und festen Zustand** zueinander stehen. Zum Vergleich eignen sich da z. B. die gemessenen inneren Reibungen der reinen Metalle am Schmelzpunkt und die von SAUERWALD und KNEHANS³⁾ dicht unterhalb des Schmelzpunktes gemessenen Verdrängungsarbeiten beim Hervorrufen von Kugeleindrücken durch plastische Verformung. Zwar sind die letzteren Größen nicht wie erstere von der Versuchsausführung, z. B. von der Geschwindigkeit unabhängig, doch kann man die Zahlen, die unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden, miteinander vergleichen. Bei dem bis jetzt möglichen Vergleich zeigt sich keine einfache Beziehung der Verschiebungsarbeiten in beiden Aggregatzuständen, es käme aber vielleicht darauf an, im festen Zustande die Formänderungsarbeiten der einzelnen Gittertypen für sich mit den inneren Reibungen nach Heranschaffen weiteren Materials zu vergleichen und auch Verfestigungen mit Sicherheit auszuschalten.

Daß die Einflüsse der Legierungsbildung in beiden Aggregatzuständen auf den Verschiebungswiderstand ganz verschieden sind, geht daraus hervor, daß einfache Mischkristallbildung den Formänderungswiderstand⁴⁾ immer heraufsetzt, während einfache normale Lösung im flüssigen Zustand die innere Reibung immer verhältnismäßig verkleinert und nur in anormalen Fällen eine Vergrößerung eintritt.

Zusammenfassung.

Es wurde mitgeteilt, auf welche Weise das früher schon verwendete Resultat, daß die HAGENBACH'sche Korrektur mit dem Faktor 1 zu berechnen sei, durch direkte Beobachtung des zeit-

¹⁾ Vgl. a. z. B. FENINGER, Diss. Freiburg 1914.

²⁾ Vgl. den Ansatz von SKAUPY, *Phys. Zeitschr.* 21 (1920), 597.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 140 (1924), 227.

⁴⁾ Bei beliebigen Temperaturen, vgl. SAUERWALD u. KNEHANS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 131 (1923), 57.

lichen Verlaufs des Durchflusses durch den Capillarapparat gewonnen wurde.

Die inneren Reibungen von Antimon, Kupfer, Blei und ihren Legierungen wurden gemessen. Von den Ergebnissen ist hervorzuheben die sehr hohe innere Reibung des Kupfers, bei dem Assoziationen vorliegen dürften, sowie die Auffindung einer bei Metalllösungen neuen Form von Viscositätsisothermen mit einem Wendepunkt bei solchen Legierungen, bei denen molekulare Besonderheiten, die Bildung intermetallischer Verbindungen, auch auf anderem Wege erschlossen sind. Die Temperaturabhängigkeit der Fluidität ist eine recht angenähert lineare. Eine kurze vorläufige Diskussion der Zusammenhänge dieser Fragen untereinander und mit den Problemen der elektrischen Leitfähigkeit und der Verdrängungsarbeit im festen Zustande wurde eröffnet.

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallographie, Materialprüfung, Metallkunde.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1927.

Analogien der Gasgesetze beim festen Zustand der Materie. (Elektronengasgesetze.)

Von GOTTFRIED BECK.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, wie die festen Körper beim Eingehen chemischer Reaktionen demselben Gesetz gehorchen, wie es für ideale Gase für die Beziehung zwischen Kompressionswärme und Volumverminderung besteht:

$$kQ = RT(\log V_a - \log V_e). \quad (1)$$

Für die idealen Gase wird die Gleichung abgeleitet durch Integration der Differentialgleichung $dA = p dv$ und Ersetzen von p durch RT/V . Die logarithmische Funktion der Volumverminderung deutet darauf hin, daß hier ein mit steigender Kontraktion bis ins Unendliche anwachsender Widerstand, nämlich der innere Druck des Gases der Kompression entgegenwirkt. Da die Gleichung mit entsprechender Umänderung der Größenordnung der viel intensiver wirkenden Kräfte bei chemischen Reaktionen mit festen Phasen gilt, muß hier der Kontraktion ein analoger, nur bedeutend größerer Widerstand entgegenwirken. Ersetzen in der Kontraktionsgleichung (1)

von V durch $\frac{M}{p} = \frac{1}{P}$ gibt:

$$kQ = RT \left(\log \frac{1}{P_a} - \log \frac{1}{P_e} \right). \quad (2)$$

Dieser Beziehung muß entsprechend derjenigen der Gase das Gesetz: $kPV = RT$ zugrunde liegen. Wir ersetzen P durch p/M und erhalten:

$$\frac{k p V}{M} = RT \quad (3)$$

als Zustandsgleichung für feste Körper. V ist das Molvolumen, p das spezifische Gewicht, M das Atom- bzw. das Molgewicht, R die Gas-konstante 0,0821, wenn P in Atmosphären/dm³ gemessen wird,

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 288.

T die „Atomtemperatur“. Wir sehen ohne weiteres, daß die linke Seite für jeden beliebigen Körper konstant bleiben muß bei einem bestimmten T , in welchem Fall auch die rechte Seite konstant wird. Das spezifische Gewicht p ist, wie aus der Gleichung folgt, ein Maß für den inneren Druck des betreffenden Körpers. Wird V bei konstanter Atomtemperatur, also isotherm erniedrigt, wozu Tausende von Atmosphären nötig sind, um merkliche Kontraktion zu erhalten, so wächst p bzw. P in demselben Maß wie V abnimmt, d. h. das spezifische Gewicht nimmt zu, PV bleibt konstant. Durch Umrechnung aus den Gasgesetzen erhalten wir folgendes für den Ausdruck RT in

$$kQ = RT \log \frac{P_a}{P_e}:$$

Wird P in Atmosphären gemessen, so ist $R = 0,0821$ bei Volumverminderung in Litern. In diesem Fall wird für $k = 1$ nach Formel (1) der Ausdruck $RT = 0,0821 \cdot 1000 \cdot 0,4343 \cdot 273 = 9720$.¹⁾ Es wird also (2) übergeführt in

$$kQ = 9,72 \cdot 10^3 (\log P_e - \log P_a) \quad (2a)$$

und (3) wird zu:

$$\frac{k p V}{M} = k P V = 9,72 \cdot 10^6, \quad (3a)$$

wenn V in Kubikzentimeter gemessen wird.

Wir können die Binnendrucke P auch aus den Kompressibilitätskoeffizienten α und Zustandsgleichung (3a) berechnen.

Der Kompressibilitätskoeffizient ist

$$\alpha = \frac{\varphi}{V} \cdot \frac{\text{cm}^2}{p \text{ kg-Gew.}}, \quad (4)$$

wenn eine allseitige Druckzunahme von $\frac{p \text{ kg-Gew.}}{\text{cm}^2}$ das Volumen V um φ vermindert. Es ist nun $\alpha \cdot 10^6$ für NaCl 4,6.²⁾ Der einer Kontraktion von 1% entsprechende Druck berechnet sich für NaCl nach (4) zu 2400 kg/cm². Das ist der Betrag, um den der Binnendruck zugenommen hat. Nach (3) hat er aber um 1% zugenommen, da das Volumen um 1% abgenommen hat. Es ist also der gesamte Binnendruck für NaCl 240 000 Atmosphären, in guter Über-

¹⁾ Vgl. Umrechnung l. c., S. 292.

²⁾ Das Zahlenmaterial wurde den Publikationen Th. W. RICHARDS in *Z. phys. Ch.* 61 (1908), 77; 71 (1910), 52; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 947; 41 (1919), 133; 42 (1920), 49 entnommen.

einstimmung mit dem nach (3a) berechneten Wert von 260000 Atmosphären.

Folgende Tabelle veranschauliche den Gang der Binnendrucke. Es bedeuten p_{∞} die nach (4), p_R die nach (3a) berechneten Binnendrucke unter Berücksichtigung der nach (1) erhaltenen Konstante k in 10^3 Megabaren.¹⁾

I.

Metall	P_{∞}	Cl	P_R	P_{∞}	Br	P_R	P_{∞}	J	P_R	P_{∞}	P_R
Li	270 (400)		350	200 (300)		280	140 (220)		210	CaSO ₄	400 370
Na	240		260	200		218	143		173	CaF ₂	700 600
K	200		180	162		160	120		132		
Rb	140		154	122		140	108		115		
Cs	170		140	142		123	107		103		
Ag	270		270	230		240	172		173		
Tl	210		284	190		258	150		207		

Die Übereinstimmung ist befriedigend, wenn man bedenkt, daß der Bestimmung der Kompressibilitätskoeffizienten große Schwierigkeiten entgegenstehen. Bei den Lithiumhaliden treten besonders Abweichungen auf. Es ist bemerkenswert, daß auch die Kompressibilitätskoeffizienten, die BORN²⁾ berechnet hat, von RICHARDS experimentell gefundenen abweichen. Die in Klammer stehenden, nach BORN berechneten Werte stimmen gut mit den nach (3a) erhaltenen überein.

RICHARDS³⁾ hat ebenfalls Binnendrucke nach einer anderen Formel berechnet, die in der folgenden Tabelle mit den nach Formel (3a) berechneten zusammengestellt sind:

	RICH.	nach (3 a)		RICH.	nach (3 a)		RICH.	nach (3 a)		RICH.	nach (3 a)
Na	16	63	Cu	242	1250	Mg	85	370	Fe	345	2500
Cl	7,5	32	Ag	145	1200	Ca	66	185	Ni	327	2800
Rb	—	—	Au	189	1500	Al	126	670	Co	329	3200
Cs	4,0	17							Pt	347	2500

RICHARDS Werte sind durchschnittlich 4—8mal kleiner. Die nach Formel (3a) berechneten Binnendrucke dürften der Wirklichkeit aber näher kommen, denn die Übereinstimmung der Werte für die Alkalihalogenide, nach den auf zwei verschiedenen Wegen berechneten, stimmen nicht nur qualitativ, sondern auch innerhalb der

¹⁾ Vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **156** (1926), 289.

²⁾ BORN u. LANDÉ, *Ber. Phys. Ges.* **20** (1918), 210.

³⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **46** (1924), 1419.

Fehlergrenzen der Kompressibilitätsbestimmungen quantitativ überein. Die Werte RICHARDS, namentlich der Alkalimetalle, scheinen übrigens recht niedrig zu sein und da sie den Wert des Binnendruckes für flüssiges Wasser, wie ihn TAMMANN auf anderem Wege berechnet hat (25000 Atmosphären) nicht erreichen, sind sie nicht sehr wahrscheinlich. Die Annahmen, die zu der von RICHARDS benutzten Formel führen, sind nur empirisch begründet.

Setzen wir die nach (4) berechneten Binnendrucke in (3a) ein, so erhalten wir für k :

Li 0,21	Mg 1,0	Cr 2,0	Fe 3,3	Cu 1,5	Zn 1,7	Al 1,3	C { Gr 1,3 Di 1,3	P { r 0,7 w 0,7	S ₈ 1,3
Na 0,22	Ca 1,0	Mn 2,0	Ni 4,6	Ag 2,1	Cd 1,2	Ga 1,6	Si 12	As 0,7	Se ₄ 1,2
K 0,21			Pd 4,6	Au 2,6	Hg 0,7	In 1,6	Sn 1,5	Sb 1,3	
Rb 0,20			Pt 4,0			Tl 1,3	Pb 1,3	Bi 1,3	
Cs 0,20									

Es ist dies das Verhältnis P_x/P_R . Es zeigt dieselben quantenhaften Sprünge, wie der Faktor k in (1).

Wir können die Kontraktionsgleichung auch auf die isobare Kontraktion und Dilatation der Elemente und der Verbindungen, hervorgerufen durch Wärmezufuhr und -abgabe anwenden. Es ist:

$$\left. \begin{aligned} kQ &= kMs \cdot \Delta t = RT(\log V_a - \log V_e) \\ &= RT \log \frac{V_a(1 + \beta \Delta t)}{V_a} = RT \log(1 + \beta \Delta t). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

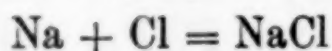
Es bedeutet M das Molgewicht, s die spezifische Wärme, Δt die Temperatursteigerung, die die Dilatation hervorruft. Die Formel gilt eigentlich nur für isotherme Vorgänge. Für Δt wurde deshalb nur 1° Temperatursteigerung eingesetzt, so daß T praktisch konstant bleibt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Temperatursteigerung bei sehr tiefen oder hohen Temperaturen vorgenommen wird, denn der Ausdehnungskoeffizient und die spezifische Wärme s ändern sich so, daß k konstant bleibt. Für k erhält man:

II.

NaCl 2,0	K ₂ SO ₄ 0,7	CaF ₂ 1,1	Li 1,8	Cu 1,9	Mg 3,1	Al 3,1	Pb 3,1
KCl 2,0	Rb ₂ SO ₄ 0,7	CdJ ₂ 1,0	Na 5	Ag 2,3	Zn 3,1	In 4	Sn 3,0
KBr 2,0	Cs ₂ SO ₄ 0,7	HgJ ₂ 1,0	K 8	Au 1,6	Cd 3,3	Tl 3,3	Te 4,0
KJ 2,1	K ₂ CrO ₄ 0,7	PbJ ₂ 1,5	Rb —		Hg 3,2 (fest)		S ₈ 2,3
AgCl 2,0	KNO ₃ 1,0		Cs 14 fl.		Fe 2		
AgBr 2,0							

Wir sehen, daß der rein physikalischen Dilatation, hervorgerufen durch Wärmezufuhr, dieselben Kräfte zugrunde liegen, die bei einer chemischen Reaktion Kontraktion und Wärmeentwicklung bewirken, da die Konstante k in beiden Fällen dieselbe Größen-

ordnung hat. Es können auch verschiedene Kräfte derselben Größenordnung sein, die zueinander in ganzzahligem Verhältnis stehen. Nach (1) und (5) verhalten sich die abgegebenen Wärmen Q_e und Q_p umgekehrt proportional der betreffenden Konstante k . Für NaCl verhalten sich also die bei chemischer Kontraktion abgegebene Energie Q_e zu der bei physikalischer Kontraktion abgegebenen Energie Q_p wie $\frac{1}{1,33} : \frac{1}{2}$ oder wie: 3 : 2. Das heißt, daß die bei der chemischen Kontraktion abgegebene Energie aus zwei Komponenten besteht, erstens aus einer durch Änderung der kinetischen Energie der Elektronen hervorgerufenen, und einer zweimal größeren, die der in (5) berechneten entspricht, und die möglicherweise der Änderung der elektrostatischen Anziehung der Ionen zuzuschreiben ist. Wir können uns den Vorgang:



in zwei Prozesse zerlegt denken. Es vereinigt sich zuerst das Na mit dem Cl ohne Kontraktion, indem nur Elektronenaustausch vor sich geht. Dadurch wird das elektrostatische Gleichgewicht gestört und es erfolgt Kontraktion unter Abgabe eines doppelt so großen Energiebetrages, wie beim Elektronenaustausch. Gleich liegen die Verhältnisse bei den übrigen Alkalihalogeniden, anders dagegen bei den Silberverbindungen. Hier ist die Energieabgabe bei chemischer und physikalischer Kontraktion gleich groß, somit muß der Elektronenaustausch bei der Reaktion $\text{Ag} + \text{Cl} = \text{AgCl}$ ohne Energieänderung sich vollziehen. Da die Energie bei der Aufnahme des Valenzelektrons in die siebener Schale des Chlors sicher positiv ist, so ist die Lösung des Valenzelektrons vom Silber mit einem gleich großen, aber negativen Energiebetrag verknüpft. Dies steht im Einklang mit der Edelmetallnatur des Silbers. Die Differenz

$$Q_e - Q_p = Q_e - M s \Delta t = R T \log \frac{V_a}{V_e} \left(\frac{1}{k_e} - \frac{1}{k_p} \right)$$

wäre gleich der Ionisierungsarbeit.

Für Flüssigkeiten wird die Formel (3a) weniger gut gelten, da hier schon teilweise Gasmolekeln vorhanden sind, die den Dampfdruck verursachen. Wegen ihrer viel größeren Kompressibilität genügt schon die Anwesenheit von 0,1%, um die Formel unbrauchbar zu machen, denn dieser Bruchteil erfährt ungefähr dieselbe Volumkontraktion wie die übrigen 99,9%. Die Flüssigkeiten werden also stärker komprimierbar sein, als Gleichung (3a) verlangt. Besser gilt jedenfalls eine Kombination von (3a) mit der gewöhnlichen Gasgleichung.

Für den festen Körper treten im Fall der Anisotropie insofern Abweichungen auf, als sich derselbe nach den verschiedenen Kristallachsen nicht gleichmäßig kontrahiert, weil die Kompressibilität in den verschiedenen Achsenrichtungen verschieden ist. Summiert man jedoch über alle diese Verschiedenheiten, so bleibt das Gesetz erhalten, da es für jede Verschiedenheit auch gilt. Versagen wird die Formel genau wie bei den Gasen, bei sehr starker Kontraktion in dem Maße, indem sich die Molekeln, bzw. die Atome einander nähern. Die hier auftretenden Drucke erreichen dann ganz phantastische Beträge von Millionen Atmosphären pro Quadratzentimeter, wie wir sie im Erdinnern oder auf der Sonne antreffen.

Das Resultat, daß sich die Energieänderungen bei chemischen Reaktionen durch die Formeln der klassischen Physik wiedergeben lassen, ohne Zuhilfenahme der Quantentheorie, ist überraschend. Es scheint zwar, daß bei der Reaktion der Austausch von Elektronen sich nach den Vorstellungen von BOHR vollzieht, daß aber die durch Abgabe von Strahlungsenergie hervorgerufene Volumkontraktion nach den Gesetzen der klassischen Physik vor sich geht.

Die feste Materie hat nach den abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten die Eigenschaften eines quasiidealen Elektronengases sowohl in chemischer als in physikalischer Hinsicht. Die hier herrschenden Gesetze gelten mit größerer Genauigkeit als die Gasgesetze bei den Gasen. Dies ist leicht erklärlich, da das Kovolumen der Elektronen gegenüber dem entsprechenden Volumen des festen Körpers bedeutend kleiner ist als das Kovolumen der Gasmolekeln gegenüber dem gesamten Gasvolumen. In Gleichung (3) ist implicite ein Gesetz über die Zahl der Elektronen pro Volumen und dem dazugehörenden Binnendruck enthalten. Dieses ist aber komplizierterer Natur als das einfache AVOGADRO'sche Gesetz, wie aus den unten berechneten Zahlenbeispielen für den Quotienten N/V hervorgeht.

Ein gewisser Parallelismus des Quotienten N/V mit dem nach (1) berechneten Faktor k ist unverkennbar. Für die Alkalihalogenide pendelt der Wert mehr oder weniger um 1,33 und steigt für die Fluoride und die Cäsiumhalogenide in charakteristischer Weise an, wie bei k . Es scheinen hier sekundäre Faktoren das Gesetz zu modifizieren, so der Einfluß des Atomkerns, der ganz außer acht gelassen wurde, ferner der Umstand, daß die Elektronen der verschiedenen Schalen verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, so daß die Verallgemeinerung, daß halbe Elektronenmasse mal mittleres Quadrat der Geschwindigkeit mal Zahl N der Elektronen $\frac{1}{2} \cdot N \cdot m \cdot \overline{v^2}$

konstant und gleich dem herrschenden Binnendruck sei, doch zu weitgehend ist.

	F	Cl	Br	J	O	S	O ₂	SO ₄	NO ₃
Li	1,6	1,18	1,62	1,76	1,47	1,40	1,37	1,10	1,27
Na	1,6	1,18	1,52	1,66	1,57	1,40	1,35	1,32	1,38
K	1,4	1,07	1,35	1,42	1,30	1,17	1,30	1,28	1,25
Rb	1,7	1,30	1,55	1,57	1,70	1,40	1,80	1,65	1,64
Cs	1,9	1,80	2,00	2,00	1,09	1,40	2,03	1,86	1,80
Cu	—	1,84	2,10	2,00	3,02	2,82	—	—	—
Ag	1,55	2,46	2,70	2,41	3,30	3,27	—	2,70	2,26
Au	—	3,07	—	—	—	—	—	—	—
Be	1,14	1,00	—	—	1,80	1,30	—	1,48	—
Mg	1,70	1,18	—	—	1,89	1,60	—	1,50	—
Ca	1,83	1,20	1,73	1,80	1,95	1,43	—	1,50	—
Sr	2,00	1,50	1,94	2,00	2,17	1,76	—	2,00	—
Ba	2,20	1,80	2,12	2,13	2,34	1,90	—	2,33	—
Zn	—	1,01	2,00	2,12	2,97	2,10	—	1,89	—
Cd	—	1,44	2,37	2,46	3,30	2,30	—	2,44	—
Hg	—	1,94	2,61	2,90	4,50	3,65	—	3,05	—

Wir können (3a) auch in der Form schreiben:

$$kPV = N \cdot \frac{1}{2} \cdot m \cdot \bar{v}^2 = 9,72 \cdot 10^6.$$

Nach dieser Formel können wir die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen berechnen. Als einfachstes Beispiel wählen wir den festen Wasserstoff. Wir sehen vom Umstand ab, daß er diatomar ist, d. h. wir denken uns das H-Molekül als aus einem Kern und einem Elektron bestehend. In diesem Fall ist $N = 1$ und $m = 1/1800$. Wenn wir berücksichtigen, daß die H-Molekel im Gaszustand unter dem Druck von einer Atmosphäre und einem Volumen von 22400 cm^3 bei 0° die mittlere Geschwindigkeit 2 km besitzt, so finden wir als mittlere Geschwindigkeit des Elektrons:

$$v = 26000 \text{ km statt } 10000 \text{ km nach BOHR.}$$

In der Berechnung wurde der Wert von k (der Kompressibilitätskoeffizient von festem H, aus dem man k berechnen könnte, ist nicht bekannt) außer acht gelassen. Dennoch ist die Größenordnung übereinstimmend.

Maximale Kontraktion bei chemischen Reaktionen.

Übergang der Kontraktionsgleichung in die BALMER'sche Frequenzformel.

Wir ersetzen in Formel (1) V_a durch $e \cdot V$ (e Basis der natürlichen Logarithmen) und erhalten:

$$k \cdot Q = RT \ln \frac{e \cdot V}{V_e}. \quad (6)$$

Wird V gleich V_e , so geht die Formel über in:

$$k \cdot Q = 0,4343 R T (\ln e - \ln 1) = 237 \cdot \ln e = 237.$$

Dieser Spezialfall stellt einen Grenzfall der Kontraktion bei chemischen Reaktionen mit festen Phasen dar. Dies wird durch die Erfahrung bestätigt. Die Kontraktion erreicht prozentual den höchsten Betrag bei den Alkalifluoriden, und beim Lithiumfluorid treffen wir den Maximalwert an. Für diesen Fall ist $V_k (= e \cdot V)$ 27,5 und V_e 10,0. Das Verhältnis V_k/V_e ist somit 2,75 statt 2,72, dem Wert für e . (Dem Volumen V_k liegt in diesem Fall der Wert 16,0 für festes Fluor zugrunde, statt 17,1, wie bei den früheren Berechnungen nach (1) (l. c.). Nach diesem Wert erhält man aber eine zu große Reaktionskonstante k , nämlich 1,70 statt 1,67. Berechnet man unter Berücksichtigung des letzteren Wertes das Volumen für Fluor, so erhält man 16). Für Cäsiumfluorid ist das Verhältnis 2,67, ebenso für Natriumfluorid. Es ist ein ganz unerwartetes Resultat, daß die nackte, abstrakte Zahl e der Kontraktion bei chemischen Reaktionen eine Schranke setzt. Wir können demnach das Gesetz aussprechen:

Die Maximalkontraktion bei chemischen Reaktionen mit festen Phasen ist gegeben durch die Basis e der natürlichen Logarithmen, derart, daß der Quotient der Volumina vor und nach der Reaktion gleich e wird.

Dem durch e dividierten Volumen V_k/e wird eine gewisse Bedeutung zukommen. Der Ausdruck $\ln V_k/V_e$ ist, wie aus obigem leicht ersichtlich, ein Maß für die chemischen Attraktionskräfte (Affinität). In der Tat zeigt Lithiumfluorid die höchste Bildungswärme unter den Verbindungen einwertiger Metalle, nämlich 143 Calorien, Cäsium- und Natriumfluorid 138 Calorien. Für ersteren Fall ist Q gleich $\frac{3}{5}$ des Ausdrucks $R T$, gleich $237 \cdot \frac{3}{5} = 142$ Calorien (k die Reaktionskonstante $= 1,67 = \frac{5}{3}$ [l. c.]).

Es drängt sich einem hier der Vergleich mit der BALMER'schen Serienformel auf

$$h \nu = h c R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

wo beim Grenzfall das negative Glied verschwindet und $h \nu = \frac{h c R}{n^2}$ wird (c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit in cm). Die Analogien der Serienformel mit der Kontraktionsgleichung geht noch weiter, wie folgende Ableitung beweist. Wir nehmen der Einfachheit halber obigen Grenzfall an und schreiben

$$kQ = N h \nu = R T = 2,37 \cdot 10^5,$$

weiter ist

$$\nu = \frac{kQ}{hN} = \frac{RT}{hN} \cdot 4,2 \cdot 10^7$$

(N AVOGADRO'sche Zahl, der Faktor $4,2 \cdot 10^7$ dient zur Umrechnung der kleinen Calorien in Erg) und in Einheiten des (cmgsec)-Systems

$$\nu = \frac{2,37 \cdot 10^5 \cdot 4,2 \cdot 10^7}{6 \cdot 10^{23} \cdot 6,5 \cdot 10^{-27}} = 2,50 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert ist $\frac{3}{4}$ der Rydbergfrequenz $c \cdot R = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$. Wir können also schreiben:

$$\nu = \frac{RT}{hN} \cdot 4,2 \cdot 10^7 = \frac{3}{4} \cdot 3,29 \cdot 10^{15}$$

oder

$$\frac{4kQ}{3hN} = 3,29 \cdot 10^{15} (\ln V_a - \ln V_e).$$

Nach Q aufgelöst, gibt es

$$Q = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{N h c R}{n} (\ln V_a - \ln V_e),$$

wo $n = 3k$ die Werte $i, 2, 3, \dots$ annehmen kann. Welche physikalischen Vorgänge der Formel zugrunde liegen, ist nicht ohne weiteres ersichtlich. Daß n bei ganzen Körperklassen konstant bleibt, ist verwunderlich. Man würde eher erwarten, daß n in der Reihe Li-Cs abnimmt, da hier das Valenzelektron auf regelmäßig abnehmende Energieniveaus zu liegen kommt. Formel (1) geht ganz allgemein über in:

$$Q = N h \nu = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \frac{G}{n} (\ln V_a - \ln V_e),$$

wo G eine allgemeine Konstante, ich nenne sie Elektronengaskonstante, bedeute. G ist gleich $h c R N$ und hat die Dimension $1,29 \cdot 10^{16} \text{ (cm}^2\text{gsec}^{-2}\text{), oder } 1,31 \cdot 10^{13} \text{ Erg.}^1$

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 290.

Ittigen (Bern).

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1927.

Untersuchungen am Bleiglanz- und Pyritdetektor.

Von ARTHUR SCHLEEDE und HEINZ BUGGISCH.¹⁾

(Vorgetragen auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte
im September 1926.)

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Als Detektoren bezeichnet man Vorrichtungen, die den Nachweis von elektrischen Wellen ermöglichen. In der drahtlosen Telephonie werden ungedämpfte Schwingungen von dem im Rhythmus der Schallwellen schwankenden Mikrophonstrom überlagert. Obwohl die Vereinigung beider Schwingungen eine Zerlegung der ungedämpften Wellen in einzelne niederfrequente Gruppen bewirkt, vermag die Membran eines in die Empfangsapparatur eingeschalteten Telephons den Schwingungen nicht zu folgen: Der Effekt der einen Halbschwingung wird durch den der anderen wieder aufgehoben. Erst die Einschaltung eines Detektors gestattet den Nachweis der Wellen. Den Detektoren liegen die verschiedensten elektrischen Effekte zugrunde. Die Wirkungsweise des im vorliegenden Fall interessierenden Kontakt- oder Kristalldetektors ist auf das Entstehen einer Gleichstromspannung zurückzuführen, sobald die Berührungsstelle zwischen Kristall und Spitze von den Schwingungen getroffen wird. Auf die Pulsationen des Gleichstromes, die ein genaues Bild der im Rhythmus der Tonschwankungen veränderlichen Wechselstromamplitude geben, spricht die Membran an: Wir hören die Tonfolge im Telephon.

Ob bei der Entstehung des Gleichstromes eine reine Ventilwirkung vorliegt, oder ob das Auftreten des Gleichstromes an das Entstehen einer sekundären elektromotorischen Kraft gebunden ist, steht noch nicht ganz fest. Sicher ist wohl nur, daß die Entstehung eines sekundären Thermostromes wegen der Trägheit der Wärmewirkung nicht in Betracht kommt, da ETTENREICH²⁾ zeigen konnte, daß ein Kristalldetektor noch bei Frequenzen von 10^6 anspricht. Zur Diskussion stehen noch die elektrolytische Theorie, die eine in beiden Stromrichtungen ver-

¹⁾ Die Untersuchung wurde gemeinsam mit E. TIEDE im Chem. Institut der Universität Berlin begonnen und von den Verfassern im Chem. Institut der Universität Greifswald fortgesetzt und zu Ende geführt.

²⁾ ETTENREICH, *Phys. Ztschr.* 21 (1920), 208.

schiedene Polarisationsspannung annimmt, und die elektronische Theorie, nach der die Detektorwirkung auf die verschiedene Ablösarbeit der Elektronen von Kristall bzw. Metallspitze zurückzuführen ist.¹⁾

Das Kristalldetektorproblem war bisher nur Gegenstand physikalischer und kristallographischer Untersuchungen, durch die ein großes experimentelles Material zusammengetragen wurde. Leider widersprechen sich die Versuchsergebnisse jedoch sehr häufig. Die Ursache hierfür ist in erster Linie darin zu suchen, daß die als Detektoren benutzten Kristalle keine einheitlichen Produkte sind. Die Rundfunkteilnehmer wissen, daß man an einem als Detektor-kristall in den Handel gebrachten Mineral zumeist einige Zeit suchen muß, bis man einen empfindlichen Bereich gefunden hat.

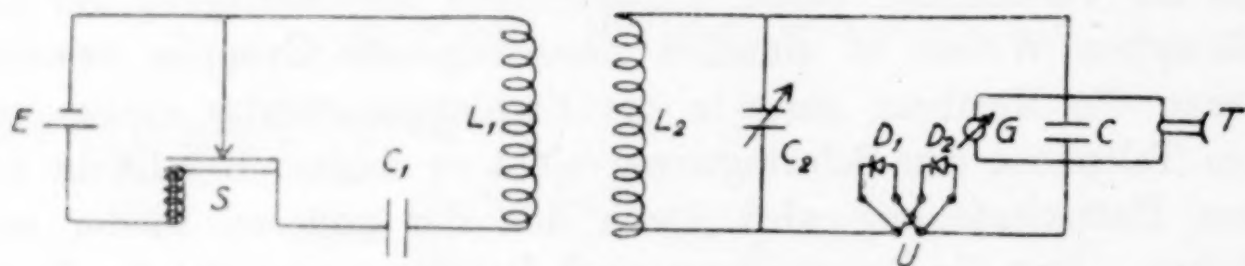


Fig. 1.

Von den verschiedenen natürlichen Vorkommen eines Minerals, z. B. Bleiglanz, liefern immer nur einige wenige Lagerstätten aktives Material, obgleich sich die Kristalle äußerlich nicht voneinander unterscheiden lassen. Diese Tatsachen gaben die Veranlassung zu einer Untersuchung der Frage, wodurch sich ein Kristall mit guter Detektorwirkung von einem solchen ohne Detektorwirkung unterscheidet. Diese Untersuchung wurde an den hauptsächlich in Gebrauch befindlichen Mineralien, dem Bleiglanz und dem Pyrit ausgeführt.

Zur Prüfung der im Verlauf der Untersuchung hergestellten Detektorkristalle diente ein Summerschwingungskreis.²⁾ (Fig. 1.) Beim jedesmaligen Abreißen des Summers S wird ein gedämpfter Wellenzug ausgesandt. Diese Wellen rufen in einem induktiv gekoppelten und entsprechend abgestimmten Schwingungskreis ebenfalls Schwingungen hervor, die mittels eines Detektors D_1 oder D_2 und mit Hilfe des Telefons T oder des Galvanometers G nach-

¹⁾ Auf die verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten für die Wirkungsweise des Kristalldetektors soll in einem zusammenfassenden Aufsatz in der *Z. f. Hochfrequenztechnik* zurückgekommen werden.

²⁾ Die Verfasser danken Herrn Dr. G. SEIBT für die freundliche Überlassung der Prüfeinrichtung.

gewiesen werden können. — Auf diese Weise kann man sich ein subjektives Bild von der Eignung eines Kristallmaterials für Detektorzwecke verschaffen. Um ein objektives Bild zu erhalten, muß man seine Gleichstromcharakteristik aufnehmen. Hierzu greift man von einem Potentiometer verschiedene Spannungen ab und schickt den Strom einmal in der einen Richtung und dann in der andern durch den Detektor und trägt die gefundenen Spannungs- und Stromstärkewerte in ein Koordinatensystem ein, und zwar die Werte für „Metallspitze negativ“ in den ersten Quadranten, die Werte für „Metallspitze positiv“ in den dritten Quadranten. Man erhält dann Kurvenzüge von der in Fig. 2 wiedergegebenen Form.

Eine Prüfung der Kristalle würde unvollständig bleiben, wenn sie nicht unter Bezugnahme auf bestimmte Standardmaterialien ausgeführt würde. Ein Vergleich zwischen den im Handel befindlichen Bleiglanzen und Pyriten ließ zunächst den Bleiglanz C.K. vom Maison Unis-Radio, Paris und einen amerikanischen Pyrit unbekannter Herkunft als Detektoren mit größter Lautstärke erkennen. Diese Kristalle dienten im Verlauf der Untersuchung als Standardmaterialien. Es mag vorausgeschickt werden, daß eine große Zahl von Detektoruntersuchungen anderer Autoren an Materialkombi-

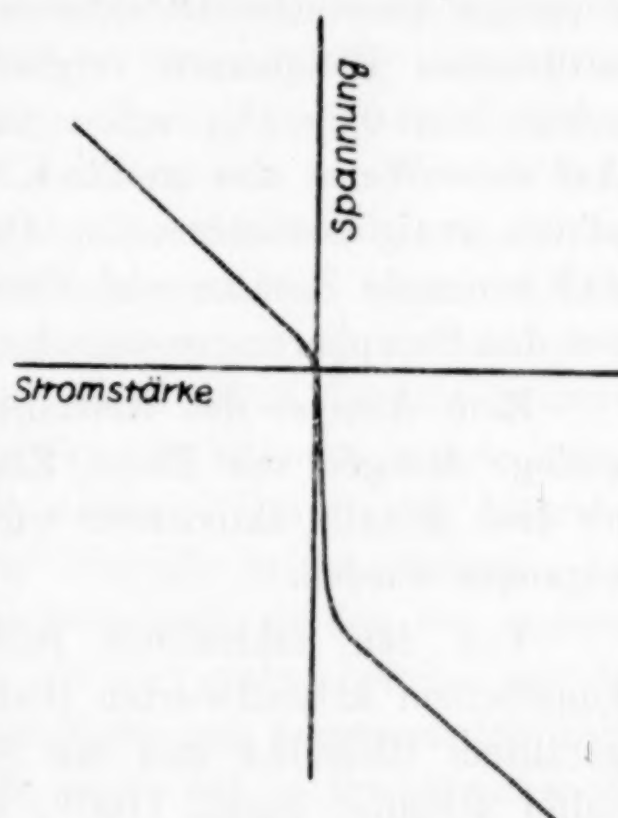


Fig. 2.

nationen ausgeführt wurde, deren Lautstärke — wie aus den Charakteristiken ersichtlich — auch nicht im entferntesten an die unserer Standardmaterialien heranreichte. Bei der großen Leichtigkeit, mit der sich Detektorwirkung an jedem nicht ganz oxydfreien Leiter einstellt, mußten Detektoreffekte, deren Größenordnung der Gleichrichterwirkung eines verrosteten Werkzeuges gegen eine Stahlspitze entspricht, von vornherein ausgeschaltet werden. Beim Einstellen auf genügende Lautstärke ist eine absolute Konstanz der Richtung des Gleichstromes zu konstatieren. Auf diese wesentliche Feststellung, die von einer Anzahl entgegengesetzter Mitteilungen abweicht, werden wir in einer besonderen Veröffentlichung zurückkommen.¹⁾

¹⁾ *Physikalische Zeitschrift.*

I. Untersuchungen am Bleiglanzdetektor.

I. Teil. Chemische Untersuchungen.

In der Radioamateurliteratur¹⁾, in Patentschriften²⁾ und auch vereinzelt in der wissenschaftlichen Literatur³⁾ finden sich Angaben, wonach speziell beim Bleiglanz Zusätze von Fremdstoffen wie Silber, Antimon die Detektorwirkung erheblich steigern sollen. Es wird meistens empfohlen, gefälltes Bleisulfid oder zerstoßenen Bleiglanz mit den erwähnten Zusätzen in einem Tiegel zum Schmelzen zu bringen und langsam erstarren zu lassen. Da die Zusätze — namentlich die Silbermenge — teilweise bis zu 10% betragen, können derartige künstliche Detektoren in keiner Weise mit den aktiven natürlichen Bleiglanzen verglichen werden, bei denen ein Silbergehalt von 0,5—1% schon zu den größten Seltenheiten gehört. Auf diese Weise also an die Klärung des Problems heranzukommen, schien wenig aussichtsreich. Dagegen war es nicht ausgeschlossen, daß minimale Zusätze von Fremdmetallen in ähnlicher Weise wie bei den Phosphoren, so auch bei den Detektoren aktivierend wirken.

Eine Analyse des Kristalles C.K. ergab als Fremdsubstanzen geringe Mengen von Eisen, Zink, Cadmium. Um zu untersuchen, ob diese Metalle aktivierend wirken, mußte zunächst präparativ vorgegangen werden.

Von den zahlreichen Bildungsweisen⁴⁾ zur Herstellung von künstlichem kristallisiertem Bleisulfid erscheint das Schmelzen von gefälltem Bleisulfid und die Sublimation am geeignetsten. Bleisulfid schmilzt gegen 1100°, während die Sublimation bei 900° schon merklich ist.

1. Herstellung von reinstem gefälltem Bleisulfid.

Die Herstellung von absolut schwermetallfreiem Bleisulfid bildete die Grundlage für weitere Untersuchungen. Reinstes Bleinitrat von „KAHLBAUM“ wurde gelöst und mehrere Stunden in der Wärme mit dünnen Bleiblättern behandelt, um eventuell noch vorhandenes Kupfer oder Silber zu entfernen. Darauf wurde eingeeengt und drei-

¹⁾ Vgl. z. B. „Die Sendung“ 2 (1925), 6 Heft 10. „Der Radioamateur“ S. 374 (1925), Heft 15.

²⁾ Franz. Patente 576371, 469443 und 467131.

³⁾ JAMES, *The Philosophical Magazine* 6. Serie No. 292, 49 (1925), 2, 681.

⁴⁾ GMELIN-KRAUT 4 (1924), 2, 277.

mal aus durch Destillation gereinigter Salpetersäure und zweimal aus Wasser umkristallisiert. Das Wasser war ebenfalls durch Destillation gereinigt. Zur Ausfällung des Sulfides diente synthetischer Schwefelwasserstoff, der in einer früher gebrauchten Apparatur entwickelt wurde. Getrocknet wurde im Kohlensäure gefüllten Exsiccator und Vakuumtrockenapparat bei 100°.

2. Versuche zur Herstellung von kristallisiertem empfindlichen Bleiglanz.

a) Schmelzversuche.

Wurde nun derartiges Bleisulfid in einem Tiegel oder Schiffchen aus Porzellan oder besser Graphit zum Schmelzen gebracht, so zeigte der zerbrochene Schmelzkuchen sehr schön ausgebildete würfelförmige Kristalle von $\frac{1}{2}$ —2 mm Kantenlänge; die Detektorwirkung des Materials war jedoch im Vergleich zu der des C.K.-Kristalles minimal. Oxydative Vorgänge konnten nicht stattgefunden haben, da das Material unter Schwefelzusatz in sauerstofffreier Schwefelwasserstoffatmosphäre im geschlossenen Quarzrohr unter Silitstabheizung geschmolzen wurde. Auch durch Zusätze geringer Mengen der in Betracht kommenden Fremdsubstanzen konnte irgend nennenswerte Aktivität nicht erzielt werden. Das in der Literatur geforderte langsame Abkühlen hatte ebenfalls keinen Einfluß. Die Versuchsergebnisse stehen somit im Gegensatz zu den von anderen Autoren gemachten Beobachtungen, die sich wahrscheinlich auf die geringe Detektorwirkung der den Schmelzkuchen begrenzenden Hülle beziehen. Diese Außenschicht wurde wegen der in ihr herrschenden unklaren Verhältnisse einer Beobachtung nicht unterzogen, sondern stets nur eine frisch hergestellte Bruchfläche.

b) Sublimationsversuche.

Durch Schmelzen war also kein Detektormaterial zu erhalten, und es mußte ein anderer Weg zur Herstellung von kristallisiertem Bleisulfid beschritten werden. Da die Sublimation von Bleisulfid sehr leicht vor sich geht, so stand der Sublimation nichts entgegen. Das gefällte Bleisulfid wurde im H_2S -Strom oder im CS_2 -beladenen N_2 -Strom bei 1000° sublimiert. Auch Behandlung von Blei bzw. $PbCl_2$ mit H_2S führte zu kristallinischem Sublimat. Das erhaltene Produkt bestand aus treppenförmig aneinandergereihten Würfelchen und zeigte ganz ausgezeichnete Detektorwirkung, die nur von wenigen Stellen des C.K.-Kristalles hinsichtlich der Lautstärke übertroffen wurde.

Wurde ein natürlicher inaktiver Bleiglanz oder das durch Schmelzen erzielte inaktive Produkt einige Stunden bei 1000° im H_2S -Strom erhitzt, so ergab sich ein Sublimat von ebenfalls ausgezeichnete Detektorwirkung. Weiterhin waren die Resultate ganz unabhängig davon, ob die Sublimation bei Gegenwart oder Abwesenheit von Fremdmetallen ausgeführt wurde.

Es hatte also den Anschein, als ob durch Kristallisation aus dem Schmelzfluß keine Detektoreigenschaft zu erzielen ist. Trifft das zu, so muß sich die Detektorwirkung eines guten Detektor-kristalles durch Umschmelzen zerstören lassen. Der Kristall C.K. wurde im H_2S -Strom geschmolzen. Nach dem Umschmelzen hatte er tatsächlich seine Detektoreigenschaft verloren. Diese Feststellung hat schon F. BRAUN¹⁾ gemacht; er schreibt: Der Bleiglanz, welcher geschmolzen worden ist, scheint besser zu leiten und weniger leicht die anomalen Erscheinungen (Detektorwirkung) zu zeigen.

3. Beziehungen zwischen Detektorwirkung und chemischer Zusammensetzung.

a) Analysenresultate.

Wodurch unterscheidet sich nun das sublimierte Material von dem geschmolzenen? In der Kristallform war ein Unterschied nicht festzustellen. Wellenförmig gestreifte Oberfläche bei den sublimierten Präparaten, wie sie neuerdings bisweilen als Grund für Detektorwirkung angesehen wird²⁾, war ebenfalls nicht zu bemerken. Wohl aber konnte ein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung bestehen, wie er sich in dem Verhältnis von Blei zu Schwefel äußert. Eine Untersuchung der verschiedenen unempfindlichen und empfindlichen Kristalle auf ihren Blei- und Schwefelgehalt ergab folgendes Bild

PbS, theoretisch	86,60% Pb	13,40% S
PbS, geschmolzen	86,84% Pb	13,46% S
PbS, sublimiert	84,72	15,02
Kristall C.K., natürlich . . .	85,40	14,74
Kristall C.K., geschmolzen . .	86,56	13,30

Die Bleianalysen wurden in der Weise ausgeführt, daß das fein gepulverte Bleisulfid in einem Erlenmeyerkolben mit roter

¹⁾ Wied. Ann. 1 (1877), 95.

²⁾ WHERRY, American Mineralogist 10 (1925), 28.

rauchender Salpetersäure oxydiert wurde. Nach dem Eindampfen zur Trockene wurde mit Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser in Ammonacetat gelöst und wieder mit Schwefelsäure gefällt. Man erhält so einen gut filtrierbaren Niederschlag. — Für die Schwefelanalysen wurde die Soda-Salpeterschmelze nach FRESSENIUS in Anwendung gebracht. Der Aufschluß wird in einem Nickeltiegel ausgeführt. Die Schmelze wird mit heißem Wasser und Sodalösung ausgelaugt. Nach dem Abfiltrieren, Ansäuern mit Salzsäure, Eindampfen, Befeuchten mit Salzsäure und Wiederaufnehmen mit Wasser enthält die nun mit BaCl_2 zu fällende Lösung allerdings gegen 10 g NaCl. Die Gegenwart dieses Salzes bedingt einen Unterschied in der Zusammensetzung des ausgefällten BaSO_4 , indem Na_2SO_4 bei Gegenwart von NaCl von BaSO_4 okkludiert wird. Die Verluste, die durch Verflüchtigung und Löslichkeit von BaSO_4 entstehen, sind geringer. Die Korrekturkonstanten sind in einer sehr sorgfältigen Arbeit von ALLEN und JOHNSTON¹⁾ bestimmt und wurden in jedem Fall benutzt. Für eine Anzahl von Analysen wurde das BaSO_4 bei extremer Verdünnung nach FRIEDRICH L. HAHN²⁾ ausgefällt. Die anfänglich in Anwendung gebrachte Methode des Chloraufschlusses liefert variable Resultate, da sich der Bleiglanz im Chlorstrom erst bei Rotglut vollständig aufschließt und bei dieser Temperatur die Verflüchtigung von Bleichlorid schon merklich ist.

Die geschmolzenen Bleisulfide unterscheiden sich also merklich in ihrer Zusammensetzung von dem sublimierten Bleisulfid und von dem natürlich vorkommenden Detektorkristall C.K. Die geschmolzenen Bleisulfide haben fast theoretische Zusammensetzung, während das sublimierte Sulfid ein Minus an Blei und ein Plus an Schwefel von fast 2%, der Detektorkristall C.K. ein Minus an Blei und ein Plus an Schwefel von etwa 1% aufweisen.

b) Oberflächensensibilisierung.

Es scheint hiernach also so, daß die Detektoreigenschaft eines Bleisulfides zusammenhängt mit einer Überschwefelung des Sulfides. Trifft das zu, so müßte sich ein inaktiver Kristall durch Behandlung mit geschmolzenem Schwefel wenigstens oberflächlich sensibilisieren lassen. Derartige Angaben finden sich anmerkungsweise

¹⁾ ALLEN u. JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 102.

²⁾ FRIEDRICH L. HAHN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 126 (1923), 257.

mehrfach in der Literatur, so von PAULE COLLET¹⁾ und FLOWERS²⁾, besonders aber in der Radioamateurliteratur. Die Oberflächen-sensibilisierung wurde so ausgeführt, daß ein inaktiver Kristall, z. B. der geschmolzene, in eine Schwefelschmelze gebracht wurde. Dampft man den überschüssigen Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur (Siedepunkt des Schwefels 444,5°) im Schwefelwasserstoffstrom ab, so wird die vorher inaktive Oberfläche empfindlich, während eine nach der Sensibilisierung frisch hergestellte Bruchfläche unverändert bleibt und keine Empfindlichkeit zeigt.

4. Weitere Verfahren zur Herstellung von empfindlichen Bleiglanzen.

a) Sinterungsmethode.

Das Bleisulfid erreicht die theoretische Zusammensetzung bei der Kristallisation aus dem Schmelzfluß, obwohl es das Ausgangsprodukt, wie es mit Schwefelwasserstoff aus Bleisalzlösungen gefällt wird, stets einen Überschuß von Schwefel enthält. F. M. JAEGER und H. S. VAN KLOOSTER³⁾ geben an, daß ein geschmolzenes Bleisulfid von DE HAEN, aus großen, schön kristallisierten Stücken bestehend, gegen 86,4% Blei (Spuren von Eisen als Verunreinigung), ein durch H₂S gefälltes gepulvertes Material derselben Firma nur 78,2% Blei enthielt. Es sollte demnach möglich sein, ein Plus von Schwefel bis zu einer bestimmten Temperatur festzuhalten und auf diese Weise unter gleichzeitiger Kristallisation ebenfalls aktives Material zu erhalten. Diese Vermutung bestätigte sich. Gefälltes Bleisulfid wurde in einer Matrize unter einer hydraulischen Presse zu kleinen Zylindern zusammengepreßt. Auf dem Stempel der Matrize lastete ein Druck von einigen 1000 Atmosphären. Die Zylinder wurden im H₂S-Strom bis gegen 1000° erhitzt und ergaben auf diese Weise steinharte, feinkristalline Aggregate von guter Detektorwirkung. Das Analysenresultat

85,79% Pb und 13,90% S

zeigt, daß auch in diesem Fall ein Mehr an Schwefel vorhanden ist. Die Überschwefelung erreicht allerdings nicht den hohen Betrag wie beim sublimierten Präparat und erklärt vielleicht die Tatsache, daß das auf 1000° erhitzte gepreßte Pulvermaterial hinsichtlich seiner Lautstärke dem bei 1000° sublimierten Präparat nicht ganz ebenbürtig ist.

¹⁾ PAULE COLLET, *Ann. de Phys.* 9. Serie 15 (1921), 265.

²⁾ FLOWERS, *Phys. Rev.* 29 (1909), 445.

³⁾ F. M. JAEGER u. H. S. VAN KLOOSTER, *Z. anorg. Chem.* 78 (1912), 259.

Im Hinblick auf die Untersuchungen von F. TREY¹⁾ über „Unipolaritätserscheinungen an gepreßten Pulvern“ mag erwähnt werden, daß nicht erhitztes gepreßtes Pulvermaterial keine Unipolaritätserscheinungen aufwies, eine Tatsache, die auch von TREY in seiner Arbeit bestätigt wird. Im Gegensatz jedoch zu seiner Arbeitsweise wurden die gefällten und gepreßten Bleisulfide auf mindestens 500° im H₂S-Strom erhitzt, um den bei der Sulfidfällung auftretenden großen Überschuß von mechanisch beigemengtem Schwefel zu entfernen. Zwar findet TREY beim Erhitzen der Pulver auf 150° bereits ein Auftreten der Unipolarität, doch waren bei ihm die hohen Unipolaritätsbeträge an die glatte spiegelnde Oberfläche der Präparate gebunden. Im Falle vorliegender Arbeit führte das Erhitzen auf 500—1000° zu durch und durch kristallinen Aggregaten, die an jeder Stelle, also nicht nur an der Oberfläche gute Detektorwirkung zeigten.

b) Druckschmelze.

Nachdem wir durch Sublimation und Erhitzen von gepreßten Pulvern aktives Material erhalten hatten, ergab sich die Frage, ob sich auch in der Schmelze durch Erhöhen des Druckes der Schwefelüberschuß festhalten läßt. Schmelzversuche bei einem Stickstoffdruck von 120 Atmosphären führten zu keinem positiven Ergebnis. Die Versuche wurden in einer früher benutzten Stahlbombe²⁾ ausgeführt, die nach dem Verschraubungsprinzip mit elektrischer Widerstandsheizung konstruiert war. Der Stickstoff wurde einer großen Bombe entnommen. Der Kristall C.K. war nach dem Schmelzen trotz des erhöhten Druckes inaktiv; ebenso erlangte das geschmolzene gefällte Bleisulfid keine Aktivität. Der Druck reichte also nicht aus, und es mußte zu Schmelzversuchen unter noch höheren Drucken übergegangen werden. Zu diesem Zweck wurde ein Ofen nach DES COUDRES in einer etwas modifizierten Anordnung benutzt.³⁾

In eine Stahlbombe *B* von 5 cm Wandstärke (Fig. 3) wird mittels Bajonettverschluß ein Bombenkopf *K* eingesetzt. Der Lederstiefel *L* wird durch den im Hohlkörper entstehenden Druck gegen den Kopf und die Innenwandung der Bombe gepreßt und sorgt für

¹⁾ F. TREY, *Phys. Z.* 26 (1925), 849.

²⁾ TIEDE u. SCHLEEDE, *Ber.* 53 (1920), 1717.

³⁾ DES COUDRES, *Ber. sächs. Ges. Wiss., math.-phys. Kl.* 62 (1910), 296. Der Ofen wurde von Herrn Prof. FREDENHAGEN für die Versuche freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

die nötige Abdichtung. Als Heizkörper dient das in der Mitte dünnwandigere Kohlerohr K_1 , das in die Graphitelektroden G_1 und G_2 genau eingepaßt ist. Letztere stehen wiederum mit den Elektroden E_1

(Kupfer) und E_2 (Eisen) in leitender Verbindung. Die Elektrode E_1 ist mit Hilfe der konischen Elfenbeinbuchse D isoliert eingeführt, während die Elektrode E_2 dem Bombenkörper unmittelbar anliegt und zu diesem Zweck luftdicht eingeschliffen ist. Wesentlich ist die Anbringung einer Spiralfeder, die die Eisenelektrode E_2 gegen die Graphitelektrode G_2 preßt, um ein Abreißen des Kontaktes zu verhindern. Über das innere Kohlerohr K_1 wird ein zweites K_2 geschoben, um die Strömung im Innern der Bombe herabzusetzen. Das zu schmelzende Sulfid befindet sich, zu einem kleinen Zylinder gepreßt, im Innern des Heizrohres.

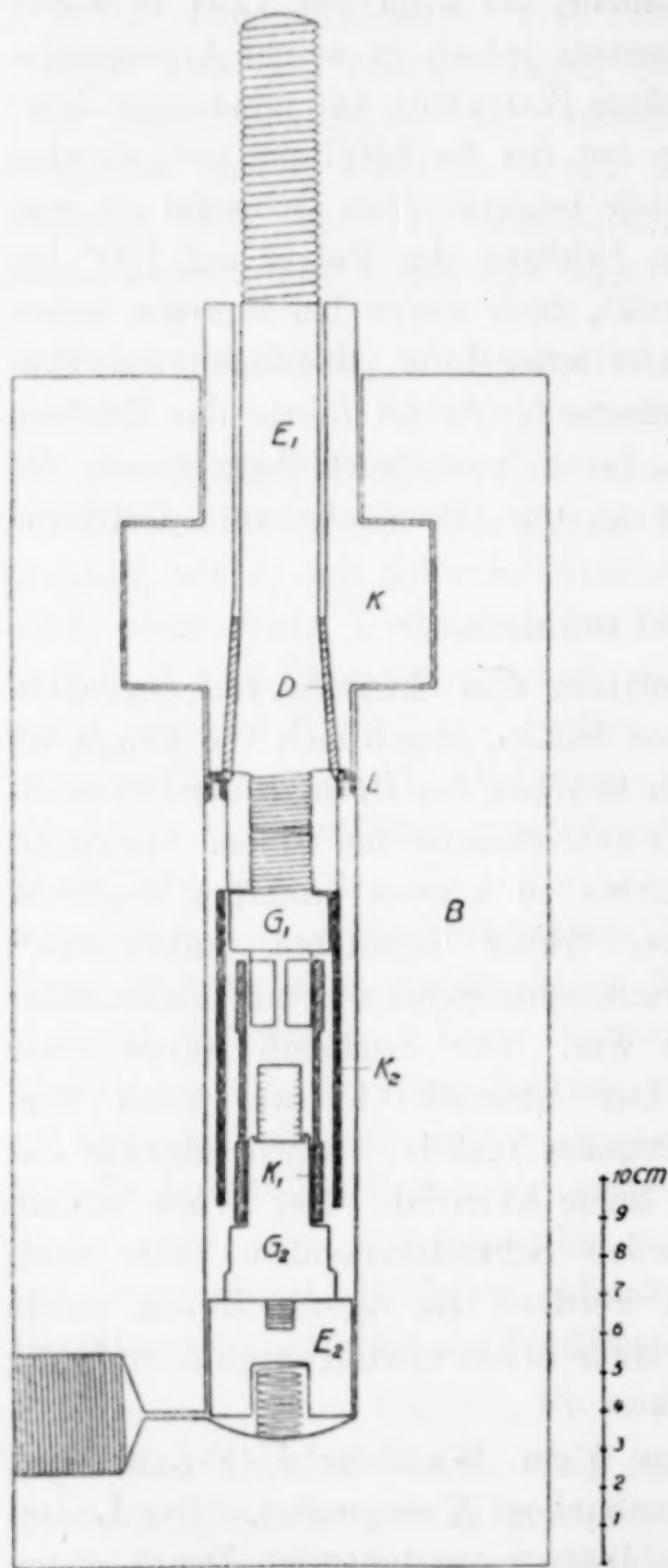


Fig. 3.

Die vorstehend beschriebene Abdichtung des Ofens durch den Lederstiefel L bewährt sich sehr gut, wenn als Druckmittel Flüssigkeiten benutzt werden, dagegen nicht, wenn Gase zur Anwendung kommen. Da die Schmelzversuche es geboten erscheinen ließen, in schwefelnder Atmosphäre zu arbeiten, erschien die Anwendung von Schwefelkohlenstoff als das Gegebene. Die Schmelzversuche gestalteten sich dann folgendermaßen:

Zunächst schraubt man an den herausgenommenen Bombenkopf K die Graphitelektrode G_1 . Über diese schiebt man die Kohlerohre K_1 und K_2 , und zum Schluß setzt man die Graphitelektrode G_2 mit dem gepreßten Sulfid zusammen ein. Nunmehr füllt man den Hohlkörper mit Schwefelkohlenstoff und setzt den Bombenkopf ein. Der Hohlkörper ist durch eine Stahlcapillare mit einer mit Paraffinöl gefüllten Druckvorrichtung und mit einem bis 2000 Atmosphären reichenden Manometer verbunden. Mit dieser Druckvorrichtung prüft man zunächst auf Dichtigkeit, schließt dann die Ventile und schaltet den Strom ein, der in geeigneter Weise hinuntertransformiert ist. Der Druck steigt dann durch die Erwärmung und Ausdehnung der Flüssigkeit in wenigen Sekunden auf 1500–2000 Atmosphären. Der auf diese Weise erhaltene angeschmolzene Kuchen zeigte hinsichtlich seiner Detektorwirkung befriedigende Ergebnisse. Das Analysenresultat mit

85,76% Pb und 14,32% S

reichte sich in die Folge der übrigen aktiven Präparate ein. Die Lautstärke war noch beträchtlicher als beim erhitzten Pulvermaterial und kam der des Sublimationsproduktes sehr nahe.

5. Wirkung von Silberzusatz.

Nachdem wir im Sublimieren, Schmelzen unter Druck und Erhitzen von gepreßtem Pulvermaterial geeignete Methoden zur Herstellung von reinem aktivem Bleiglanz gefunden hatten, konnten wir daran gehen, die Wirkung von Fremdmetallzusatz zu untersuchen. Die Sublimation ist gleichzeitig ein Reinigungsprozeß. Sie konnte also für den vorliegenden Fall nicht verwendet werden, da es fraglich ist, ob in dem sublimierten Präparat das Fremdmetall noch enthalten ist. Der Schmelzprozeß unter Druck ist viel zu unsauber und undefiniert, um daraus Schlüsse zu ziehen. Es blieb also das Erhitzen gepreßter Pulver das einzige Verfahren, um kristalline Präparate mit geeigneten Zusätzen herzustellen. Auf jeden Fall war natürlich das Schmelzen unter gewöhnlichem Druck auszuschließen. Wenn durch Schmelzen schon keine oder im besten Falle nur minimale Detektoreigenschaft der Grundsubstanz zu erzielen ist, erübrigt sich ein Schmelzprozeß unter Zusatz von Fremdmetallen. Es müssen somit die neueren Untersuchungen von JAMES¹⁾

¹⁾ JAMES, l. c.

an Bleiglanzen, die durch Schmelzen unter Atmosphärendruck hergestellt sind, zum mindesten als sehr bedenklich angesehen werden, da das Ausgangsmaterial absolut unzureichend ist. Außerdem sind die von JAMES gewählten Zusätze (5% SnS, 10% Ag₂S) derart hoch, daß die Präparate nicht mit natürlichen Detektoren verglichen werden können.

Im Falle vorliegender Arbeit wurde die angeblich aktivitätssteigernde Wirkung von Silber einer Nachprüfung unterzogen. Um die Wirkung der Zusätze bis zu phosphoreszenzchemischer Größenordnung verfolgen zu können, mußten ganz gleichmäßige Mischungen hergestellt werden. Zu diesem Zweck wurden zu den Lösungen von reinstem Bleinitrat bestimmte Mengen von Silbernitratlösungen geeigneter Konzentration hinzugegeben. Zur Fällung diente wieder synthetischer Schwefelwasserstoff. Gearbeitet wurde mit Zusätzen von $\frac{1}{40000}$, $\frac{1}{20000}$, $\frac{1}{10000}$, $\frac{1}{5000}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{100}$ und $\frac{1}{10}$ Silbernitrat. Das in Kohlensäure getrocknete Sulfid wurde mit umkristallisiertem reinsten Schwefel von „KAHLBAUM“ zusammengepreßt, um die Gefahr noch so geringer Oxydation zu verhindern, und im H₂S-Strom bei 500—600° gesintert. Bis zu $\frac{1}{1000}$ herab war eine Wirkung von Silber nicht festzustellen. Bei $\frac{1}{100}$ trat Verminderung der Lautstärke auf und das Präparat mit $\frac{1}{10}$ Silbernitrat war fast inaktiv. Die Literaturangaben konnten also nicht bestätigt werden; eine Parallelität zwischen Phosphoren und Detektoren besteht anscheinend nicht. Wenn demnach WHERRY¹⁾ mitteilt, daß die relativ reinen Bleiglanze aus dem Yoplin-Distrikt und dem Mississippi-Becken schlechte Detektoren sind, dagegen die silberreicheren Bleiglanze aus vielen Rocky Mountain-Gebieten erstklassige Detektoren abgeben, so ist die Aktivität letzterer sicherlich nicht auf den Silbergehalt zurückzuführen.

6. Empfindliche und unempfindliche Stellen eines Kristalles.

Die experimentellen Daten vorliegender Untersuchung machen es vielmehr sehr wahrscheinlich, daß die Aktivität der Bleiglanze aus den Rocky Mountain-Gebieten, wie überhaupt aller als Detektoren verwendeten Bleiglanze, wiederum auf eine Überschwefelung des Grundmaterials zurückzuführen ist. Unter diesem Gesichtspunkt

¹⁾ WHERRY, l. c.

erklärt sich auch in einfacher Weise, warum die Fundstätten von aktivem Material so selten sind, obwohl der Bleiglanz zu den häufigsten Mineralien gehört. Der natürliche Bildungsvorgang von Mineralien kann zwar nicht ohne weiteres mit der Mineralsynthese auf künstlichem Wege verglichen werden: Es läßt sich aber doch vermuten, daß auch in der Natur eher normal geschwefelte als überschwefelte Bleiglanze entstehen werden.

Wie erklärt sich nun aber die Tatsache, daß die natürlichen Detektorkristalle keineswegs an allen Stellen empfindlich sind? Vom Rundfunkempfang her ist bekannt, daß man zumeist einige Zeit suchen muß, bis man die bestempfindliche Stelle gefunden hat. Die unempfindlichen Stellen sind zugleich Stellen geringsten Widerstandes. Es herrscht Übereinstimmung in den Kurven für das geschmolzene Bleisulfid und für die inaktiven Stellen des Kristalles C.K.¹⁾ Bisweilen zeigte sogar eine unempfindliche Stelle des Kristalles C.K. noch geringeren Widerstand als das geschmolzene Bleisulfid. Es liegt demnach die Vermutung nahe, daß die inaktiven Stellen natürlicher Detektoren zugleich Stellen sind, an denen das Grundmaterial die theoretische oder sogar eine vielleicht durch Dissoziation hervorgerufene unterschwefelte Zusammensetzung aufweist. Die Analyse gibt leider nur Durchschnittswerte — so sind auch die Werte für den Kristall C.K. aufzufassen —; jedenfalls dürfte es ziemlich schwer sein, die Zusammensetzung des Minerals an den einzelnen aktiven und inaktiven Stellen durch direkte Analyse zu ermitteln. Die hohe, bisweilen sogar metallische Leitfähigkeit der inaktiven Stellen gibt die Möglichkeit an die Hand, die von vielen Autoren bei geringen Spannungen beobachtete Umkehrung der Detektorwirkung zu erklären, was in der unten zitierten Arbeit erörtert wird. An dieser Stelle sei besonders darauf hingewiesen, daß die auf synthetischem Wege namentlich durch Sublimation oder Sinterung hergestellten Kristallaggregate im Gegensatz zu den natürlichen Detektoren an jeder Stelle empfindlich sind. Ein Suchen nach empfindlichen Punkten fällt vollkommen fort. Jede Stelle zeigt — richtigen Druck der Nadel vorausgesetzt — in ständig reproduzierbarer Weise maximale Detektorwirkung. Berücksichtigt man noch, daß die sublimierten Präparate an Lautstärke den empfindlichen Stellen des Kristalles C.K. nicht nachstehen, so zeigt sich eine Überlegenheit dieser synthetischen Kristalle.

¹⁾ Vgl. Veröffentlichung der Verfasser in der *Phys. Ztschr.*
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 161.

2. Teil. Kristallographische Untersuchungen.

Als wertvolle Ergänzung obiger Ausführungen ist nun die Entscheidung anzusehen, ob die für die empfindlichen Stellen geforderte Überschwefelung des Grundmaterials an das Auftreten einer bestimmten Kristallform gebunden ist. Eine derartige Anreicherung des Schwefels nach einer bestimmten kristallographischen Richtung würde ja im Hinblick auf die z. B. auch in Wachstum und Auflösung von Kristallen zutage tretende Anisotropie nicht unmöglich sein. Nun bestehen die durch Sublimation entstandenen Bleiglanze aus treppenförmig aneinandergereihten Würfelchen, und es müßten, wenn überhaupt Abhängigkeit der Detektorwirkung von der Kristallform besteht, die empfindlichen Stellen natürlicher Detektoren auch auf den beim Bleiglanz so häufig auftretenden Würfelflächen überschwefelter Materialien zu finden sein. Ob andere kristallographisch mögliche Flächen aktiven Materials ebenfalls Detektoreffekt zeigen, konnte an künstlichem Material, an dem nur Würfel auftraten, nicht entschieden werden. Es gelang jedoch in einfacher Weise, sich überhaupt von der Kristallform frei zu machen und zu zeigen, daß die Überschwefelung keine Funktion einer bestimmten kristallographischen Richtung ist und somit die Detektorwirkung überhaupt in keiner Beziehung zur Kristallform steht.

1. Empfindliche und unempfindliche Einzelkristalle.

Die zu den Untersuchungen verwendeten C.K. Kristalle waren keine Ein- sondern Polykristalle. Die einzelnen Kriställchen können nun dadurch sichtbar gemacht werden, daß man das Material anschleift, poliert und schließlich anätzt. Das Anschleifen einer beliebigen, also nicht kristallographisch orientierten Fläche geschah mittels sechs Sorten von Schmirgelpapier. Poliert wurde unter Verwendung einer Aufschlammung von Tonerde in Wasser und schließlich unter Benutzung von Öl auf einer glatten Stahlplatte. Trotz sorgfältigster Bearbeitung — die Schlifffläche zeigte keine Risse — war nach dem Schleifen und Polieren die Detektorwirkung der vorher aktiven Stellen verschwunden, was im Hinblick auf die stattgefundenene Verschmierung der Oberfläche nicht sonderbar anmutet. Ätzt man nun aber die Fläche mit Kieselfluorwasserstoffsäure ganz schwach an, so verschwindet die blinde Oberflächenschicht und das Material ist wieder so aktiv wie vorher. Es lassen

sich jetzt durch die entstandene Ätzfigur die Einzelkristalle, aus denen das Aggregat zusammengesetzt ist, scharf voneinander unterscheiden. Sucht man nun die ganze Oberfläche auf ihre Empfindlichkeit ab, so zeigt sich, daß einige der Einzelkristalle empfindlich sind und zwar an allen Stellen, andere Einzelkristalle dagegen absolut gar nicht. Schleift man ferner an das Kristallaggregat eine zweite Fläche, die zu der ersten in irgendeinem beliebigen Winkel steht und ätzt wieder an, so zeigen dieselben Kristalle, die auf der ersten Fläche 100%ige Empfindlichkeit aufweisen, auch auf der neuen Fläche 100%ige Empfindlichkeit, während die vorher inaktiven Kristalle auch wieder auf der neuen Fläche inaktiv sind.

Durch diesen Versuch wird zunächst die so willkürlich erscheinende Verteilung der aktiven Stellen natürlicher Detektoren auf die Verteilung der aktiven Einzelkristalle im Grundmaterial zurückgeführt. Die von allen Rundfunkteilnehmern beobachtete Erscheinung, daß sich zwei dicht nebeneinanderliegende Stellen eines Kristalles hinsichtlich ihrer Lautstärke so gänzlich verschieden verhalten, obwohl man äußerlich vielfach keinen Unterschied bemerken kann, ist eben darauf zurückzuführen, daß sich die Nadel gerade an der Trennlinie eines Einzelkristalles bewegt.

2. Unabhängigkeit der Detektorwirkung von der Kristallform.

a) Gegensätzliche Behauptungen früherer Autoren.

Noch wichtiger ist aber das Ergebnis im Hinblick auf eine ganze Reihe von Arbeiten, die eine Abhängigkeit der Detektorwirkung von der Kristallform behaupten. Derartige Untersuchungen wurden ausgeführt von ROBERTS und ADAMS¹⁾, WHERRY²⁾, CAYREL³⁾, JAMES⁴⁾ und GAUBERT.⁵⁾

ROBERTS und ADAMS, CAYREL und JAMES glauben erwiesen zu haben, daß Detektorwirkung nur dann zustande kommt, wenn die Spitze auf einer Oktaederfläche ruht. Die Oktaederfläche enthält Netzebenen, die in abwechselnder Schichtung mit nur einer Atomart besetzt sind. ROBERTS und ADAMS vermuten, daß die empfindlichen Stellen natürlicher Bleiglanze undeutliche oktaedrische Spaltbarkeit

¹⁾ ROBERTS u. ADAMS, *Americ. Mineralogist* 7 (1922), 131.

²⁾ WHERRY, l. c.

³⁾ CAYREL, *Compt. rend.* 180 (1925), 1728.

⁴⁾ JAMES, l. c.

⁵⁾ GAUBERT, *Compt. rend.* 182 (1926), 143.

aufweisen. WHERRY schließt daraus, daß dann ein oktaedrisch spaltbarer Bleiglanz ungewöhnlich gute Detektorwirkung zeigen müßte, kann dies experimentell jedoch nicht bestätigen. Räumt man wirklich der Oktaederfläche eine bevorzugte Stellung ein, wie erklärt sich dann die gute Detektorwirkung der sublimierten Würfel, deren Netzebenen sowohl Blei- wie Schwefelatome enthalten? CAYREL und JAMES geben sogar drei Zahlenwerte an, die die bevorzugte Stellung der Oktaederfläche hinsichtlich der Stärke des Gleichstroms dokumentieren sollen. Während CAYREL erwähnt, daß die Natur der Fläche, die in ständigem Kontakt mit der großen Metallfläche gehalten wird, ~~ohne~~ Einfluß ist, bezeichnet es JAMES als notwendig, daß der Strom längs der (111)-Ebene fließt. Wie die Stromwerte ermittelt sind, wird nicht mitgeteilt.

Eingehendere Untersuchungen stammen von GAUBERT. Er stellt zunächst fest, daß Kristalle ausschließlich mit Würfelflächen nur hin und wieder empfindliche Stellen haben, die Oktaeder dagegen fast immer sehr gute Dektoren sind. Diese Einschränkungen gehen noch weiter: die empfindlichen Stellen bei einigen Oktaedern sind nicht regelmäßig verteilt, und Kristalle aus Neudorf (Harz) mit den Flächen (100), (110) und (111) zeigen nicht eine empfindliche Stelle. Allerdings waren die Neudorfer Kristalle sehr rein. GAUBERT nimmt nämlich an, daß die Oktaederflächen nur bei Gegenwart von Fremdmetallverunreinigungen besonders empfindlich sind, und daß gerade die Gegenwart der Fremdschubstanz, die geringer als $\frac{1}{1000}$ der Grundsubstanz zu sein braucht, die Ausbildung von Oktaedern beim Bleiglanz begünstigt, während im anderen Fall besonders die Würfelform auftritt.

b) Eigene Untersuchungen an natürlichen Kristallen.

Die Ergebnisse der eben erwähnten Autoren stehen somit im Gegensatz zu den in dieser Arbeit gemachten Feststellungen: die Detektorwirkung trat an Würfelflächen der sublimierten Kristalle auf und war überhaupt nicht an eine bestimmte Fläche gebunden.

Um nun ein objektives Bild von den tatsächlichen Verhältnissen zu erhalten, wandten wir uns an Herrn GAUBERT, der uns in lebenswürdiger Weise einige der zu seinen Untersuchungen benutzten Kristall-exemplare zur Verfügung stellte.¹⁾ Unter diesen Kristallen befand sich ein Oktaeder, das Empfindlichkeit auf der Würfelspalt-

¹⁾ Hierfür sei auch an dieser Stelle ganz besonderer Dank ausgesprochen.

fläche, dagegen keine Empfindlichkeit auf der Oktaederfläche zeigte. Die Lautstärke der fast überall auf der Würfelspaltfläche zu findenden empfindlichen Stellen entsprach vollkommen der der sublimierten Kristalle. Die Oktaederfläche war von einer dicken Kruste bedeckt, und es war somit nicht erstaunlich, daß sie keine Wirkung aufwies. Wurde nun die Kruste abgeschliffen, poliert und geätzt, so zeigte sich zunächst, daß das Kristallexemplar kein Einkristall war. Der größere Teil der freigelegten Oktaederfläche zeigte jetzt Detektorwirkung in gleicher Lautstärke wie die Würfelspaltfläche. Dieser nach der Ätzung einheitlich erscheinende Teil war an allen Stellen aktiv. Der kleinere ebenfalls einheitliche Teil war vollkommen inaktiv.

Einige sehr schöne Exemplare mit (100), (110) und (111)-Wachstumsflächen und (100)-Spaltfläche — wahrscheinlich gehörten sie zu den von GAUBERT untersuchten Neudorfer Kristallen — zeigten, wie GAUBERT schon mitteilt, überhaupt keine Aktivität. Ist die Empfindlichkeit nun tatsächlich keine Funktion der Kristallform, sondern geht sie, wie in den vorhin gezeigten Fällen, wirklich mit dem Schwefelgehalt parallel, so müßte der Neudorfer Kristall die Zusammensetzung des geschmolzenen Bleisulfides aufweisen. Das experimentum crucis ergab in der Tat

86,47% Pb und 13,35% S.

II. Untersuchungen am Pyritdetektor.

1. Teil: Kristallographische Untersuchungen.¹⁾

Über die Detektorwirkung des Pyrits liegen viel weniger Untersuchungen vor als über die des Bleiglanzes. Ob die vielfach versuchte künstliche Darstellung von kristallisiertem Eisenbisulfid auf nassem Wege zu aktivem Material führt, ist nicht bekannt, dürfte auch wohl schwer zu entscheiden sein, da die entstehenden Kriställchen außerordentlich klein sind. Kristallisation aus dem Schmelzfluß führt bei gewöhnlichem Druck zu Dissoziationsprodukten. Über die Rolle der Verunreinigungen hinsichtlich der Steigerung oder Verminderung der Detektorwirkung liegen gar keine Erfahrungen vor. In der Frage der Abhängigkeit der Detektorwirkung von der

¹⁾ Bzl. der phys. Untersuchung vgl. die Veröffentlichung der Verfasser in der Phys. Zeitschr.

Kristallform glaubt GAUBERT¹⁾ festgestellt zu haben, daß der Würfel oder die Kombination (001) mit (210) die besten Detektoren abgibt; Oktaeder sollen zumeist völlig unempfindlich sein. Wie beim Bleiglanz die Rolle der Verunreinigungen nach GAUBERT darin besteht, daß sich aktive Oktaederflächen bilden, so sollen beim Pyrit die Fremdstoffe gerade die Ausbildung der aktiven Würfelflächen begünstigen. Dem widersprechen nun gerade wieder die Angaben von A. C. HARKINS²⁾, nach dessen Untersuchungen die Detektorwirkung vom Pyrit auf den Oktaederflächen am stärksten ist; erst dann folgen die Würfelflächen.

Zur Entscheidung der Frage wurde ein aktiver amerikanischer Pyrit mit einer nicht kristallographisch orientierten Schlifffläche versehen. Das Anschleifen mußte diesmal wegen der Härte des Pyrits an der Schmirgelscheibe erfolgen. Nach dem Anätzen mit Kieselfluorwasserstoffsäure zeigte die künstliche Fläche wieder Aktivität — allerdings nur an einigen Stellen. — Die Verteilung der aktiven Punkte war genau so unregelmäßig wie beim Bleiglanz: Einzelkristalle konnten jedoch durch Anätzen nicht recht sichtbar gemacht werden. Wenn auch der Beweisgang nicht in so einwandfreier Weise wie beim Bleiglanz durchgeführt werden konnte, legt doch das Auftreten von aktiven Stellen auf einer mit dem Symmetriegesetz nicht in Einklang zu bringenden Fläche und die Aktivität der muscheligen Bruchfläche die Vermutung nahe, daß die Detektorwirkung des Pyrits wie des Bleiglanzes nicht an eine bestimmte Kristallform gebunden ist.

2. Teil: Chemische Untersuchungen.

Beziehungen zwischen Detektorwirkung und chemischer Zusammensetzung.

Um nun den Fragenkomplex in analoger Weise wie beim Bleiglanz zu behandeln, mußte zunächst entschieden werden, ob die Eignung der Pyrite als Detektoren mit ihrer chemischen Zusammensetzung parallel geht, ebenso wie dies bei den Bleiglanzen der Fall war.

¹⁾ GAUBERT, *Compt. rend.* 182 (1926), 143.

²⁾ A. C. HARKINS, *Amer. Mineralogist* 11 (1926), 164.

a) Analysenmethoden.

Die Ausführung der Schwefelanalysen bereitete nun sehr große Schwierigkeiten. Die Soda-Salpeterschmelze nach FRESSENIUS, die im Falle des Bleiglanzes sehr gute Resultate gab, versagte beim Pyrit vollkommen. Die Werte waren viel zu niedrig. Gute Werte lieferte die LUNGE'sche Methode der Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure im Erlenmeyerkolben und wiederholten Eindampfens zur Trockene mit Salzsäure. Für die Schiedsanalysen kam die von ALLEN und JOHNSTON¹⁾ speziell für Pyrite angegebene Methode der Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure im geschlossenen Bombenrohr besonders in Frage, die jeglichen Substanzverlust ausschließt. Nach 15stündigem Erhitzen der Substanz auf 125° im Rohr wird die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure entfernt und das Eisen nicht mit Ammoniak, sondern mit Natriumcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird gewaschen, in Salzsäure wieder aufgelöst und nochmals gefällt. Jedes der beiden Filtrate wird genau neutralisiert, auf 350 cm³ eingeeengt, mit 2 cm³ 2%iger Salzsäure versetzt und mit BaCl₂-Lösung in 10 Sekunden gefällt. Korrekturen wurden nach ALLEN und JOHNSTON für Löslichkeit des Bariumsulfates, Okklusion von Natriumsulfat und Verflüchtigung beim Erhitzen angebracht.

b) Analysenresultate.

Die Analysen ergaben folgendes Bild:

Pyrit, theoretisch 53,48% S und 46,56% Fe
Methode nach

	LUNGE	ALLEN und JOHNSTON	
Nordische Pyrite (kleine Kristalle)			
1. Probe	53,37% S	—	—
	53,23% S	—	—
2. Probe	—	korr. Werte	
	—	52,99% S	
		53,14% S	
Amerikan. Pyrit (großes Stück)			
1. Probe	52,98% S	—	—
	53,10% S	—	—
2. Probe	—	unkorr. Werte	korr. Werte
	—	53,41% S	53,74% S
		53,27% S	53,55% S

¹⁾ ALLEN u. JOHNSTON, *Z. anorg. Chem.* 69 (1911), 102.

c) Diskussion der Resultate.

Die Analysen zeigen, daß jede Probe in sich gut übereinstimmende Werte aufweist, daß also die Fehler, die durch unsauberes Arbeiten hineingetragen werden, zu vernachlässigen sind. Die Resultate für die erste und zweite Probe der nordischen Pyrite stimmen noch gut überein; die Abweichungen sind hauptsächlich in der Anwendung zweier verschiedener Analysengänge begründet. Der Unterschied in den Resultaten für die erste und zweite Probe des amerikanischen Pyrits übersteigt dagegen die durch Anwendung der beiden Methoden verursachten Fehler. Hier äußert sich die Verschiedenheit des zu den einzelnen Proben verwendeten Materials, das gleichwohl vom selben Stück stammt.

Während nämlich die kleinen nordischen Pyrite an fast allen Stellen Aktivität in gleich guter Stärke aufwiesen, war der amerikanische Pyrit schätzungsweise nur an 20 von 100 Stellen aktiv. Unter Berücksichtigung der beim Bleiglanz entwickelten Vorstellungen ist demnach die Übereinstimmung der Analysen für die beiden Proben der nordischen Pyrite der Ausdruck dafür, daß das Material nahezu gleichmäßige chemische Zusammensetzung und somit auch gleichmäßige Detektorwirkung aufweist. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung der beiden von dem großen amerikanischen Pyrit abgetrennten Bruchstücke spiegelt dagegen die Differenzierung der einzelnen Stellen hinsichtlich der Aktivität wider.

Geht man von der relativen zur absoluten Betrachtung über, so zeigt sich, daß der Schwefelgehalt der nordischen Pyrite der theoretischen Zusammensetzung sehr nahe kommt. Beim Bleiglanz ergaben die Analysen schon ohne Anwendung von Korrekturkonstanten Überschwefelung des aktiven Materials, beim Pyrit läßt die nur in einem Falle (amerikanischer Pyrit 2. Probe) durch Korrektur errechnete Überschwefelung nicht den Schluß zu, daß die Verhältnisse genau so wie beim Bleiglanz liegen. Es ist nicht gelungen, in einwandfreier Weise die Detektorwirkung der Pyritkristalle auf eine Überschwefelung zurückzuführen; die Analysen weisen vielmehr darauf hin, daß die Aktivität von Pyritkristallen bereits durch Normalschwefelung verursacht wird.

d) Schwefelgehalt inaktiver Pyrite.

Für die Zusammensetzung der inaktiven Pyrite müßte demnach folgen, daß ihr Schwefelgehalt wesentlich unter dem theoretischen

Wert liegt. Eine Zusammenstellung einiger Analysen von Pyriten¹⁾ für die Zwecke der Schwefelsäureindustrie zeigt, daß der Schwefelwert des allerdings meistens stark verunreinigten Materials weit hinter der theoretischen Zusammensetzung zurückbleibt. Freilich sind diese für Abbrand benutzten Pyrite derbe, kleinkristalline Stücke, die sich schon äußerlich von den aktiven Kristallen unterscheiden. Gut ausgebildete reine Pyrite scheinen dagegen, soweit festgestellt werden konnte, immer an mehr oder weniger Stellen Detektorwirkung zu zeigen, ganz im Gegensatz also zum Bleiglanz.

2. Versuche zur Herstellung von kristallisiertem Pyrit.

1. Herstellung von gefällttem Eisendisulfid.

Nach diesen Feststellungen wurde ein Versuch der synthetischen Herstellung von Pyrit in Angriff genommen. Zu diesem Zweck wurde zunächst auf nassem Wege Eisenbisulfid hergestellt. Von ALLEN und CRENSHAW²⁾ ist nachgewiesen worden, daß sich beim Behandeln von Eisensalzen mit Schwefel und Schwefelwasserstoff in stark saurer Lösung Markasit bildet; bleibt die Lösung neutral oder nur schwach sauer, so wird Pyrit das Hauptprodukt. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der von anderen Autoren³⁾ gegebenen Vorschriften wurde folgendermaßen verfahren.

Eisenchloridlösung wurde mit Ammoniak versetzt, das gebildete Hydroxyd 5mal mit heißem Wasser dekantiert, filtriert und 5mal auf dem Filter ausgewaschen. Darauf wurde man 4×24 Stunden lang (bei Tage in der Siedehitze, bei Nacht in der Kälte) Schwefelwasserstoff in die neutrale Lösung oder 3×24 Stunden in die schwach saure Lösung eingeleitet. Die schwarze Farbe des zuerst gebildeten $\text{FeS}^2)$ geht dann allmählich — in der sauren Lösung schneller — in die graugrüne des Disulfides über. Der Niederschlag war mit goldgelben Flitterchen reichlich durchsetzt, die aber so klein waren, daß sie nicht auf Detektorwirkung untersucht werden konnten. Das gebildete Produkt wird durch Salzsäure kaum noch angegriffen. Dagegen oxydiert es sich außerordentlich leicht. Behandelt man es nämlich mit Schwefelkohlenstoff, um den überschüssigen Schwefel zu entfernen, und kocht mit verdünnter Salzsäure, um lösliche Pro-

¹⁾ ULLMANN, *Enzyklopädie der techn. Chem.* 10 (1922), 211.

²⁾ ALLEN und CRENSHAW, *Z. anorg. Chem.* 76 (1912), 204.

³⁾ Vgl. V. RODT, *Mitteilungen Materialprüfungsamt Lichterfelde* 36 (1918), 93, Abt. f. allgem. Chemie.

dukte zu beseitigen, so tritt intensiver SO_2 -Geruch auf. Das Produkt wurde unter Kohlendioxyd getrocknet. Oxydation ließ sich jedoch auch hierbei nicht vermeiden. Selbst das getrocknete, im Präparatengläschen aufbewahrte Produkt roch beim Öffnen des Glases ständig nach SO_2 . Die Analyse ergab infolgedessen auch schlechte Resultate: 45,01% Fe und 52,40% S.

b) Negative Ergebnisse der Sinterungsmethode.

Synthetische Bleiglanzdetektoren ließen sich nun sehr bequem dadurch herstellen, daß gefälltes Bleisulfid unter der hydraulischen Presse zusammengepreßt und dann nachträglich bei etwa 600° gesintert wurde. Verfährt man nun analog beim Pyrit, fügt noch Schwefel hinzu, um die geringe Oxydation rückgängig zu machen, und erhitzt im Schwefelwasserstoffstrom bei $450\text{--}500^\circ$, so erhält man nur eine bröckelige Masse ohne jegliche Detektorwirkung. Erhitzen bei höheren Temperaturen bis 1000° führt erst recht nicht zum Ziel, da dann bereits Dissoziation des Bisulfides eintritt.

Aus letzterem Grunde verbot sich auch die Herstellung von Pyritkristallen durch Sublimation; bei 500° , wo die Dissoziation einsetzt, ist von Sublimation noch nichts zu spüren. Lösungsmittel für Eisendisulfid gibt es nicht. Also bleibt nur die Kristallisation aus dem Schmelzfluß unter Anwendung von Schwefelkohlenstoffdruck, um die Dissoziation zurückzudrängen.

c) Negative Ergebnisse der Druckschmelzversuche.

Die Schmelzversuche wurden zunächst in analoger Weise wie beim Bleisulfid in dem Des Coudresofen ausgeführt. Das geschmolzene Produkt hat die Zusammensetzung

63,15% Fe und 34,5% S.

Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr dem Schwefeleisen FeS :

FeS , theoretisch 63,52% Fe und 36,48% S.

Bei diesem Versuch wurde der Enddruck von 1200 Atmosphären erst durch die Wärmeausdehnung bewirkt, und es erschien daher möglich, daß die Dissoziation des Eisendisulfides bereits während der ersten Phase des Temperatur- und Druckanstieges erfolgte. Ein neuer Versuch mit einem Ausgangsdruck von 600 Atmosphären wurde deswegen in Angriff genommen.

Um die beim Schmelzen unter Schwefelkohlenstoff auftretende, enorm starke Kohleabscheidung zu umgehen, wurde diesmal das Kohlerohr K_2 ganz mit Schwefel ausgegossen (Fig. 4). Schließlich wurde noch als Heizkörper ein Kohlestab in Anwendung gebracht, der nach PIRANI mit einer schräg nach unten gerichteten Bohrung versehen war, in die das gefällte Eisendisulfid hineingepreßt wurde. Als Druckflüssigkeit diente Paraffinöl. Der Ausgangsdruck wurde mittels Druckpumpe und Schraubenpresse hergestellt und betrug, wie schon gesagt, 600 Atmosphären, der Enddruck gegen 1800 Atmosphären. Auch in diesem Fall wurde ein geschmolzenes Produkt erhalten, das aber ebenfalls nicht die Zusammensetzung des Eisendisulfides zeigte:

58,61% Fe und 42,58% S.

Zwar war der Eisengehalt niedriger, als wenn der Ausgangsdruck 0 betrug, jedoch immerhin noch weit entfernt vom Pyrit.

Mit diesem Versuch ist nun so ziemlich die Grenze der experimentellen Möglichkeit erreicht. Weitere Versuche mit noch höheren Ausgangsdrucken wurden nicht angestellt, da der Bestand der Apparatur zu befürchten war.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind der Verfasser für die Unterstützung mit Apparaten und Meßinstrumenten zu großem Dank verpflichtet.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität, Dezember 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

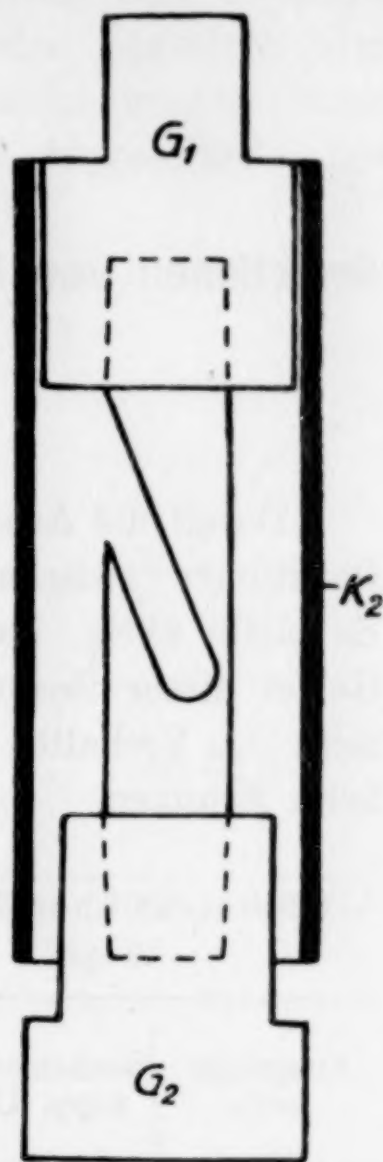


Fig. 4.

Reaktionen von Metallen mit festen Salzen beim Erhitzen.

VON BERNWARD GARRE.

Mit 12 Figuren im Text.

Durch die Arbeiten von TAMMANN¹⁾ sind die Vorgänge bei den Reaktionen zwischen festen Stoffen grundsätzlich geklärt worden. Es bleibt übrig, Experimentaluntersuchungen über das ausgedehnte Gebiet dieser Reaktionen anzustellen. Folgende Zusammenstellung zeigt das Verhalten von Metallpulvern im Gemenge mit festen Salzen beim Erhitzen.

Tabelle 1.

Übersicht über die Reaktion von Magnesium und Aluminium mit trockenen Salzen.

Ausgangsstoffe	Reaktionswärme bei dopp. Umsetzung	Beginn der Wärmeentw. in Grad	Schmelzpunkte der Stoffe in Grad	Art der Reaktion
Mg			650	
+ Na ₂ CO ₃	— 6,64 Cal.	650	862	Zersetzung von Alkalicarbonat, Bildung v. MgO
+ K ₂ CO ₃	— 15,1	680	909	
+ Li ₂ CO ₃	—	600	734,5	
+ ZnO	+ 48,9	480	1260	Doppelte Umsetzung, beginnend im festen Zustande
+ FeO	+ 78,2	575	1530	
+ Fe ₂ O ₃	+ 239,5	575	1560	
+ Fe ₃ O ₄	+ 710,2	575	1527	
+ CdO	+ 80,9	489	1750	
+ CuO	+ 106,7	470	1148	
Al			651	
+ Na ₂ CO ₃	—	700	952	Zersetzung von Alkalicarbonat
+ Li ₂ CO ₃	—	630	734,5	
+ ZnO	+ 124	—	1260	Schutzwirkung von Al ₂ O ₃
+ CdO	+ 209,2	600	1750	Doppelte Umsetzung im festen Zustande
+ CuO	+ 268,7	610	1148	
+ NiO	+ 106,5	600	—	

Die Erhitzungskurven molarer Gemenge dieser Metall- und Salzpulver gibt folgende Zusammenstellung.

¹⁾ TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 21.

In Fig. 1 gibt Kurve 1 die Erhitzungskurve molarer Mengen eines Gemenges von käuflichem Magnesiumpulver und Bleioxyd wieder. Die Temperaturerhöhung beträgt beim Einsetzen der Reaktion 60° . Die Erhitzungskurve 2 wurde aufgenommen unter Anwendung von allein auf 600° vorerhitztem Magnesium. Die Temperaturerhöhung beträgt in diesem Falle 40° .

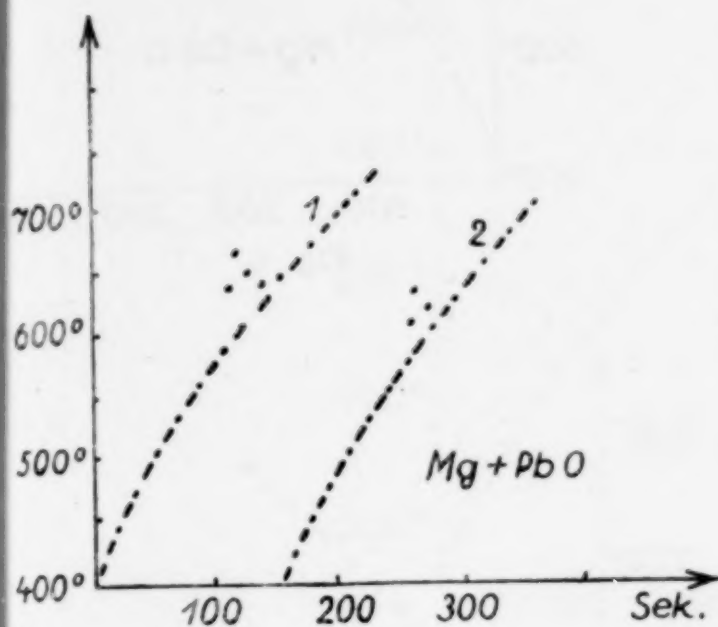


Fig. 1.

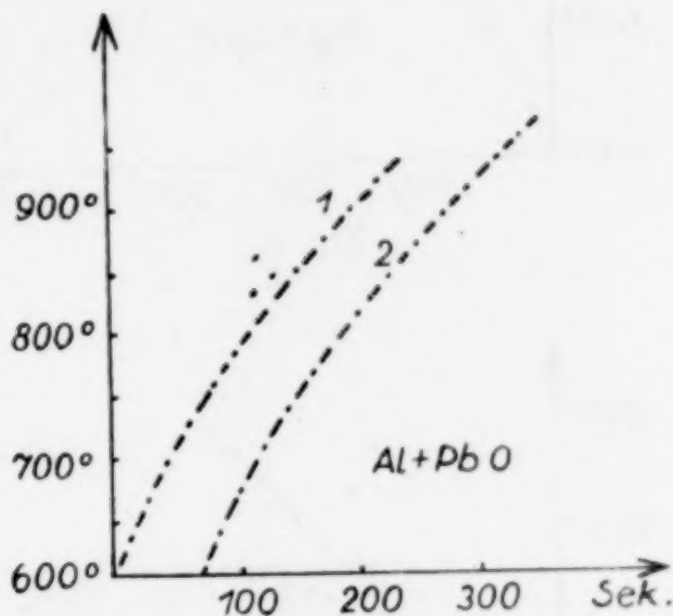


Fig. 2.

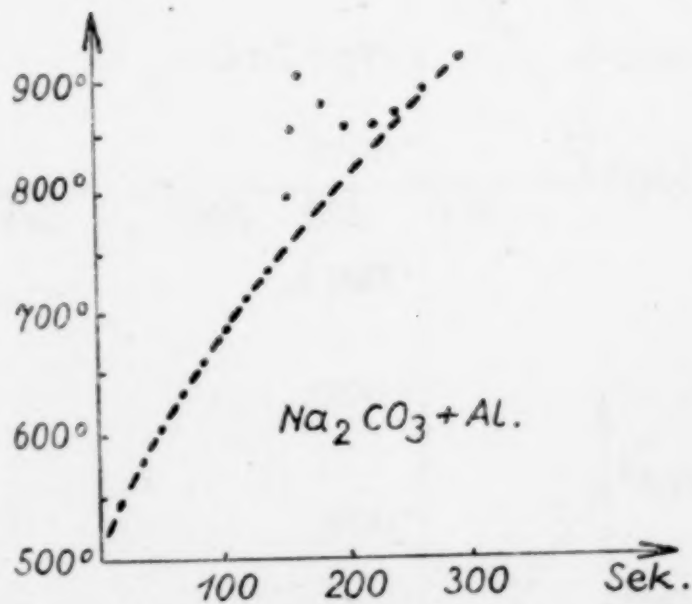


Fig. 3.

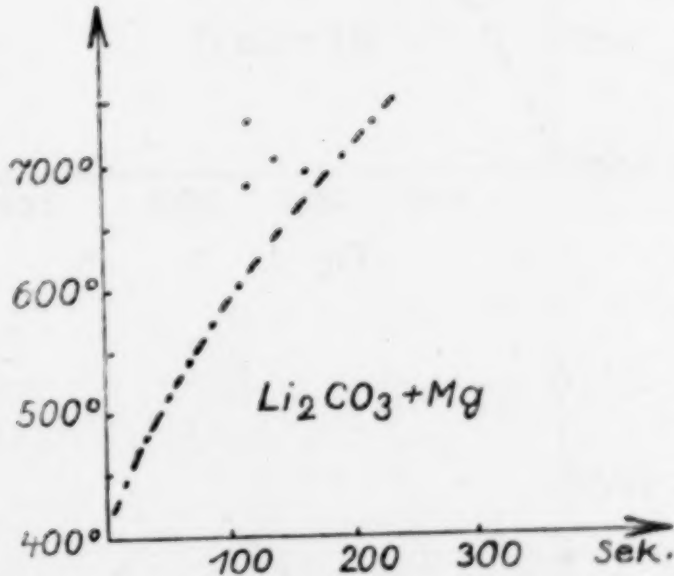


Fig. 4.

Aluminium reagiert mit Bleioxyd erst bei etwa 800° (Fig. 2, Kurve 1). Bei Anwendung von vorher auf 600° vorerhitztem Aluminium tritt keine Reaktion ein (Fig. 2, Kurve 2). Auch die anderen Reaktionen mit Magnesium und Aluminium zeigen, daß die Umsetzungen von Magnesium allmählich einsetzen, während Aluminium plötzlich reagiert. Die Reaktionen mit Magnesium beginnen bei tieferen Temperaturen (kurz unterhalb des Schmelzpunktes) als die

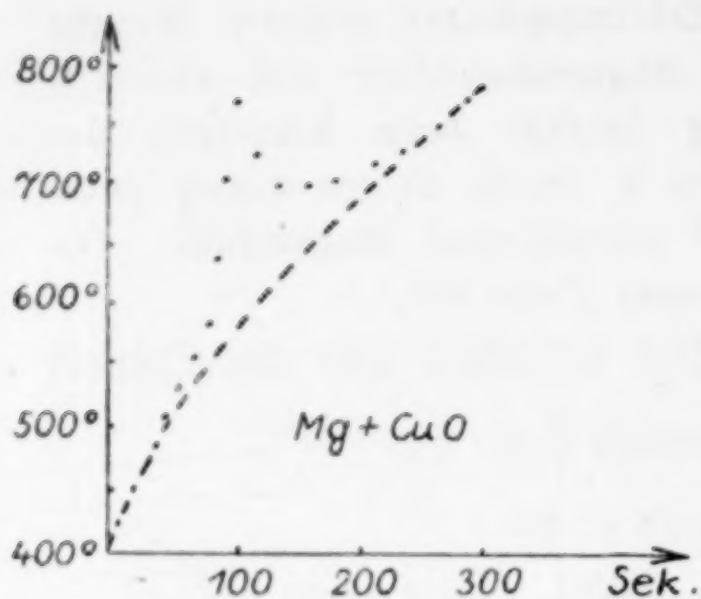


Fig. 5.

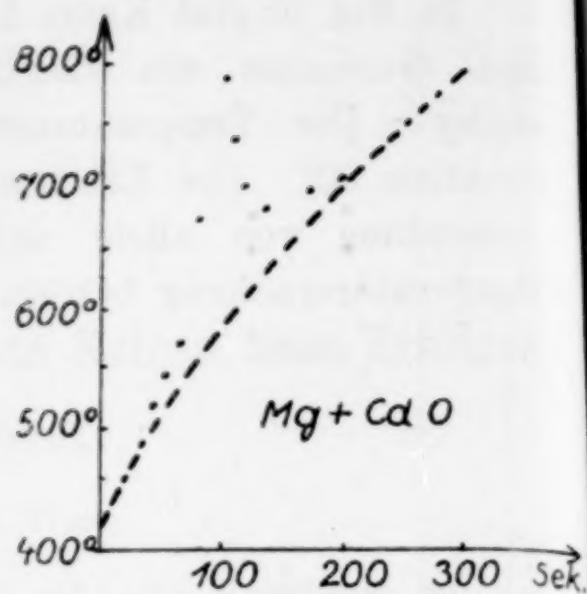


Fig. 6.

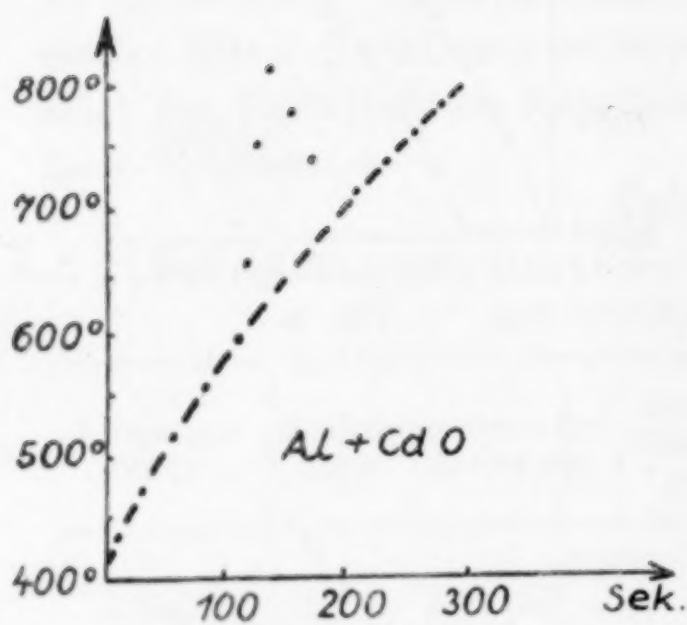


Fig. 7.

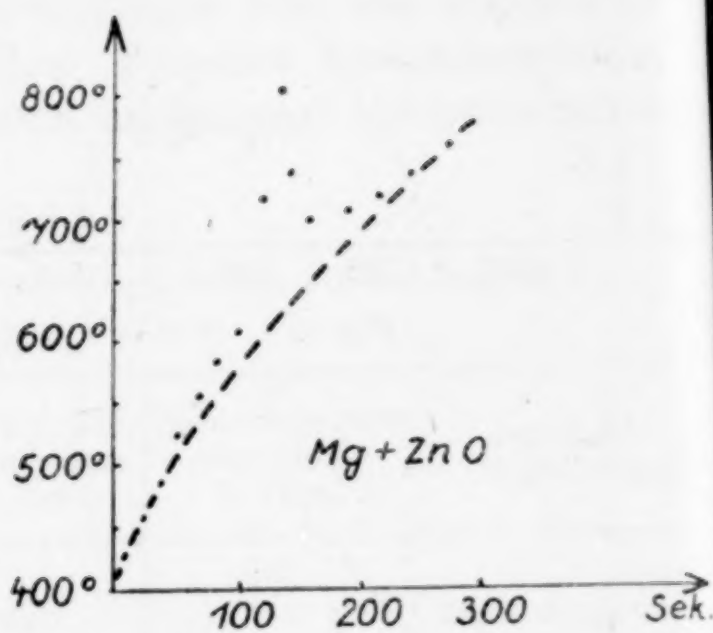


Fig. 8.

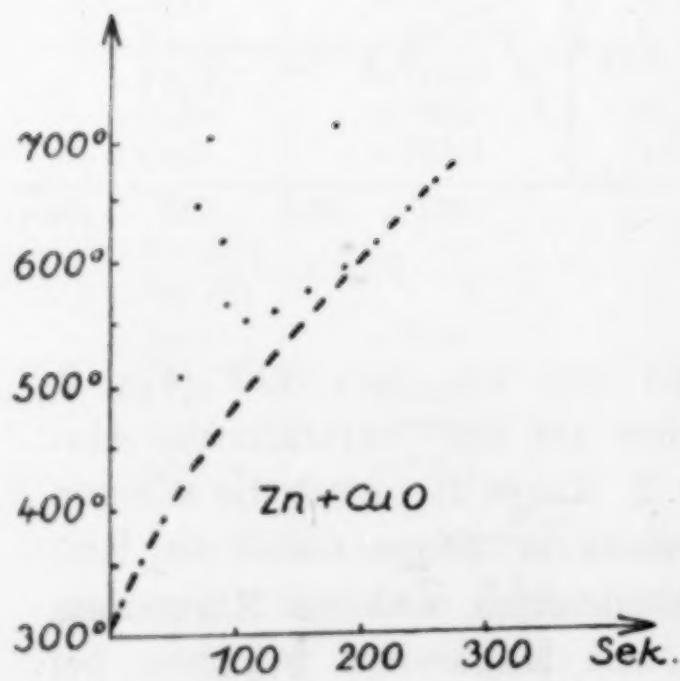


Fig. 9.

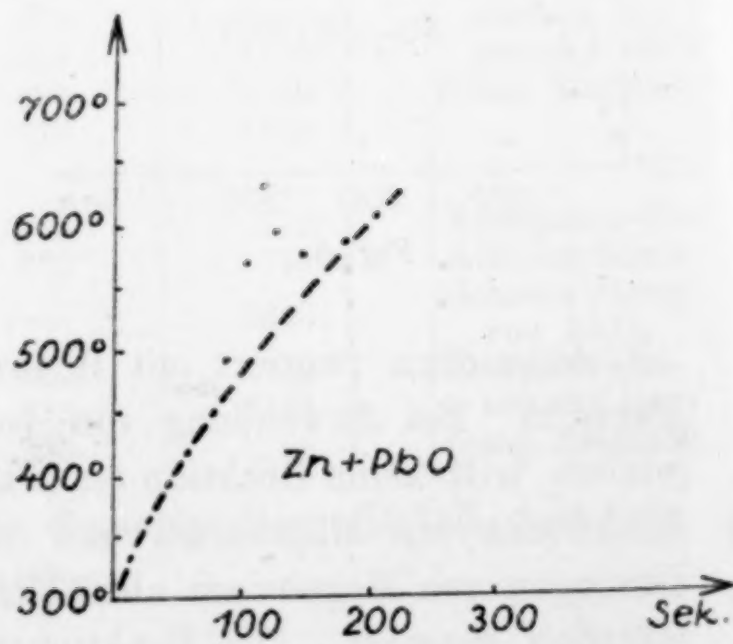


Fig. 10.

mit Aluminium. Magnesium ist nicht imstande, beim Erhitzen eine vollständig schützende Oxydschicht zu bilden, da $Wd/wD < 1$ ist W Molekulargewicht des Oxyds, w Gewicht des Metalls, D und d

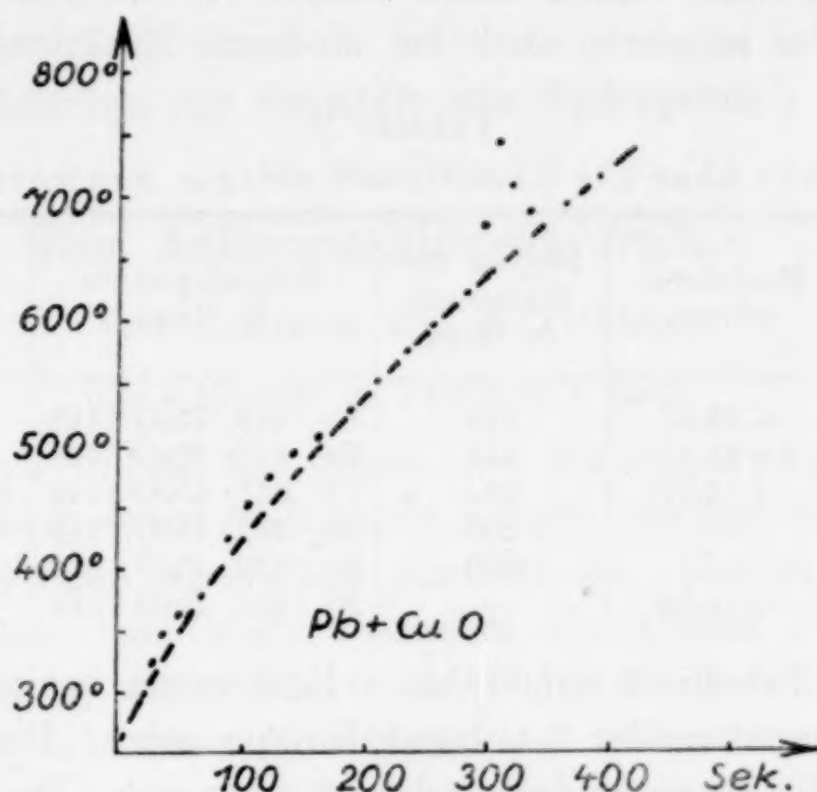


Fig. 11.

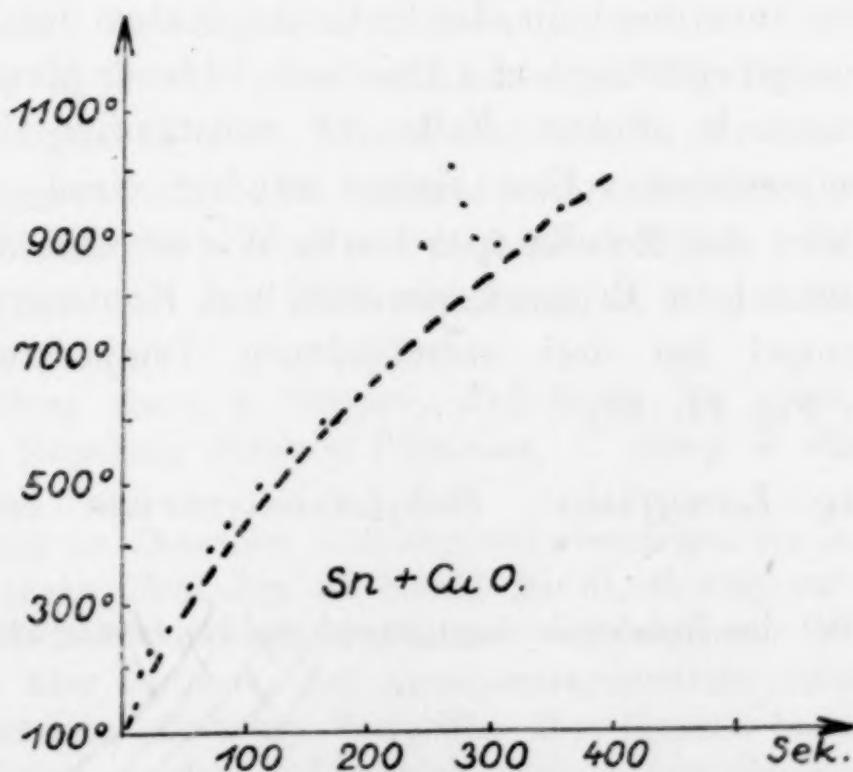


Fig. 12.

die Dichte von Oxyd bzw. Metall). Aluminium dagegen bildet eine vollständig schützende Oxydschicht. Der Ausdruck Wd/wD ist für Aluminium größer als 1.

Bei rascher Erwärmung (je Sekunde 1 Grad) reagiert Aluminium bei einer Reaktionswärme von mehr als 124 Cal. Bei kleinerer Reaktionswärme bietet die sich beim Erhitzen ausbildende Oxydschicht bei weißen Salzen einen Schutz vor Eintritt der Reaktion. Farbige Pulver reagieren auch bei niederen Reaktionswärmen.

Tabelle 2.

Übersicht über die Reaktionen einiger Schwermetalle.

Ausgangsstoffe	Reaktionswärme	Beginn der Wärmeent. in Grad	Schmelzpunkte in Grad	Art der Reaktion
Zn + CuO	+48,37	390	Zn 419, CuO 1148	stürmisch
Zn + PbO	+35,1	450	Zn 419, PbO 879	"
Pb + CuO	+13,14	250	Pb 327, CuO 1148	erst b. 615° stürm.
Sn + CuO	—	200	Sn 232, CuO 1148	" " 685° "
Sn + PbO	—	200	Sn 232, PbO 879	" " 700° "
Ni + CuO	+14,34	—	Ni 1451, CuO 1148	k. Wärmeentw.

Alle in Tabelle 2 aufgezählten Reaktionen beginnen unterhalb des Schmelzpunktes aller beteiligten Komponenten. Die Umsetzungen mit großen Reaktionswärmen verlaufen stürmisch. Die Umsetzungen mit kleinen Reaktionswärmen ($<$ als 15 Cal.) gehen beim raschen Erhitzen des Gemenges im festen Zustande nicht zu Ende. Beim Erhitzen tritt kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Metalles eine zweite Wärmeentwicklung auf. Das sich bildende Reaktionsprodukt verhindert auch in diesem Falle die vollständige Umsetzung der Ausgangskomponenten. Erst einige hundert Grad oberhalb des Schmelzpunktes des Metalls tritt starke Wärmeentwicklung auf. So beobachtet man beim Erhitzen von Blei und Kupferoxyd oder Zinn und Kupferoxyd bei drei verschiedenen Temperaturen Wärmeentwicklung (Fig. 11, 12).

Danzig-Langfuhr, Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1927.

Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen.¹⁾

III. Mitteilung.²⁾

Über Antimonpentoxydhydrate.³⁾

Von A. SIMON und E. THALER.

Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel.

Bekanntlich bilden die Oxyde des 5wertigen Antimons und Arsens mit Wasser sauer reagierende Körper, die man den Phosphorsäuren an die Seite zu stellen gewöhnt ist. Gemäß dieser Vorstellung deuteten denn auch besonders die älteren Forscher den Entwässerungsgang dieser Säuren an Hand des bei der Phosphorsäure gültigen Schemas und stützten sich dabei vorzugsweise auf Resultate, die ihnen zahlreich vorliegende, präparative und analytische Versuche geliefert hatten.

Mit Erkenntnis des kolloiden Zustandes gewisser Körperklassen versprochen die für dieses Gebiet angewandten Untersuchungsmethoden, die mehr in physikalischer Richtung lagen, auch ein tieferes Eindringen in das Wesen der obigen Verbindungen. So haben zur Untersuchung der Antimonpentoxydhydrate vornehmlich von der Kolloidchemie gestellte Probleme geführt. Es waren das Fragen nach der Art der Wasserbindung, d. h. der Zugehörigkeit

¹⁾ I. Mitteilung SIMON u. SCHMIDT, *Koll.-Ztschr.* 36, S. 65, ZSIGMONDY-Festschrift. II. Mitteilung SIMON u. PÖHLMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 101.

²⁾ Die bereits im Dezember 1925 abgeschlossenen und von A. SIMON schon im April 1926 (siehe *Chem.-Ztg.* 50 (1926), Nr. 51, S. 335) auf der südwestdeutschen Chemiedozententagung in Gießen vorgetragenen, hier folgenden Untersuchungen über Antimon- und Arsenpentoxydhydrate sollten mit noch nicht abgeschlossenen, ähnlichen Versuchen über Hydrate beim Cr_2O_3 , ZrO_2 und PbO_2 publiziert werden und wurden deshalb zurückgestellt. Die Ankündigung einer Veröffentlichung von JANDER und BRÜLL in Heft 4 Band 157 dieser Zeitschrift über den gleichen Gegenstand und private Mitteilungen von Herrn G. JANDER geben aber Veranlassung, schon jetzt zur Publikation zu schreiten.

³⁾ Die ausführlicheren Versuche und Beschreibungen finden sich in der Dissertation von E. THALER, Stuttgart 1925.

der genannten Körper zur Klasse der Adsorptionsverbindungen oder der stöchiometrisch aufgebauten Stoffe. Im Hinblick auf die neuesten Untersuchungen WILLSTÄTTERS¹⁾ an den Gelen des Aluminium- und Eisenhydroxyds und der Zinnsäuren, dann HÜTTIGS²⁾ Arbeiten an den Hydraten des Wolfram- und Molybdäntrioxyds und den Zinnsäuren, und den Arbeiten von SIMON³⁾ über die Antimontrioxyd- und Eisenoxydhydrate sollte dabei die dort schon angeschnittene Möglichkeit einer Übergangsform zwischen dem rein kolloiden Zustand und dem eines definierten Hydrates eine besondere Beachtung erfahren.

Auf Grund der gegenseitigen Stellung von Arsen und Antimon im periodischen System der Elemente lag eine vergleichsweise Heranziehung der Arsensäuren nahe. Besonders aber ließ sich auf Grund dieser Stellung ein Stoffsystem erwarten, das in bezug auf seine Valenzverhältnisse eine weitgehende Analogie mit den Antimonensäuren zeigen würde. In bezug auf seine Zustandsform und seinem molekularen Aufbau aber mußte es viel eher der klassischen Phasenregel folgen und so wie kein zweites geeignet sein, in Zweifelsfällen als übersichtlicher Vergleichsmaßstab zu dienen.

Methodik.

Wir bedienten uns bei unseren Untersuchungen der von G. F. HÜTTIG⁴⁾ angewandten, isobaren Abbauweise in dem von A. SIMON und TH. SCHMIDT⁵⁾ abgeänderten Tensieudiometer und nahmen auch röntgenspektrographische Methoden zu Hilfe.

Zu erwähnen ist aber noch, daß die Gebiete der Entwässerung und der Sauerstoffabgabe bei den Antimonpentoxydhydraten weitgehend ineinander griffen und somit in der abgegebenen Gasphase ein Wasserdampf-Sauerstoffgemisch vorlag.

¹⁾ WILLSTÄTTER, *Ber.* 56 (1923), 149, 1117; 57 (1924), 58, 63, 1082 u. 1491; 58 (1925), 2448, 2458, 2462; *C. f. Min.* (1926), 64 (A). KRAUT, *Ber.* 59 (1926), 2541.

²⁾ HÜTTIG, *Z. anorg. Chem.* 122, (1922), 44; 126 (1923), 167; *Ber.* 59 (1926), 1232.

³⁾ SIMON, *Zsigmondy-Festschrift d. Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 65; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 101.

⁴⁾ G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 u. 121 (1922), 245; 122 (1922), 46; 126 (1923), 168.

⁵⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, *Ergänzungsband der Koll.-Ztschr.* 36, 65. *Zsigmondy-Festschrift.*

Für die Auswertung der Diagramme, d. h. die mengenmäßige Verteilung von H_2O und O_2 , wurde vorwiegend der volumetrische Weg gewählt als der erfahrungsgemäß genauere.

Ferner sei darauf hingewiesen, daß bei der Dichtung der Schliffe, wo eben angängig, an Stelle von Ramsayfett Picein verwendet wurde, welches auch bei wehrmonatigem Hochvakuum absolut dicht hielt. Zur Analyse der für die Untersuchung verwandten Präparate wurde als Bestimmungsmethode für Antimon die von A. SIMON¹⁾ modifizierte BUNSEN'sche Tetroxydmethode und für die Arsenpräparate die maßanalytische Bestimmung nach MOHR²⁾ bzw. die Fällung mit Magnesiamixtur nach TREADWELL³⁾ angewandt.

Spezieller Teil.

Die Antimonpentoxxyhydrate.

Die Ergebnisse früherer Untersuchungen der Antimonpentoxxyhydrate sind im großen und ganzen in GMELIN-KRAUTS Handbuch, 7. Auflage III 2, S. 690ff. zusammengestellt. Aus diesen Veröffentlichungen geht hervor, daß die experimentellen Befunde der einzelnen Forscher⁴⁾ sich stark widersprechen. Erst die Untersuchungen von G. JANDER und A. SIMON⁵⁾ gaben eine einheitliche Basis für die Betrachtung der mannigfachen Erscheinungen und bewiesen, daß die von SENDERENS, DELACROIX u. a. in der Literatur beschriebenen 5-, 4-, 3-, 2- usw. Hydrate nicht existieren.

Nun hatten SIMON und SCHMIDT⁶⁾ in jüngster Zeit bei Untersuchungen über Eisen- und Chromoxydhydraten mit Hilfe von Röntgenaufnahmen wahrscheinlich gemacht, daß die Präparate durch Alterung und besonders Temperaturerhöhung kristallin werden, und daß mit dieser Kristallisation auch eine teilweise Festlegung des Wassers bzw. eine so tiefgehende Schädigung des Capillarsystems Hand in Hand geht, daß sich fortschreitend im Endzustand stöchiometrische chemische Hydrate bilden, bzw. solche herausarbeiten lassen, deren Entwässerungsdiagramme nur noch wenig durch die Superponierung der Capillarkräfte verwischt werden.

¹⁾ A. SIMON, Inauguraldissertation, Göttingen 1921, 11 ff.

²⁾ Originalliteratur vgl. LUNGE-BERL, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. II, 441 ff.

³⁾ TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 2 (1922), 169.

⁴⁾ GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorgan. Chemie, 7. Aufl. III 2, 690 ff.

⁵⁾ G. JANDER u. A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 69.

⁶⁾ A. SIMON und Th. SCHMIDT, Zsigmondy-Festschrift d. Koll.-Ztschr. 36 (1925), 65; Th. SCHMIDT, Diss., Stuttgart. 1925.

Die Herstellung von vier Präparaten.

Die Auswahl der Darstellungsmethoden¹⁾ der zu untersuchenden Antimonsäuren geschah nach dem Grundsatz, die Herstellungsverhältnisse möglichst reproduzierbar zu gestalten und zur Erhaltung sehr reiner Präparate dem hohen Adsorptionsvermögen gegen Verunreinigungen (besonders Alkali) möglichst aus dem Weg zu gehen. Deshalb bediente man sich

1. der Hydrolyse von Antimonpentachlorid in gesättigtem Chlorwasser und Dialyse des hydratischen Antimonpentoxyds.

2. der Oxydation von Antimontrichlorid durch Eintragen in Salpetersäure und Hydrolyse.

Zur Darstellung des benötigten, reinen Antimonpentachlorids wurde Antimontrichlorid, KAHLBAUM's reinstes Präparat, noch einige Male destilliert, durch Einleiten von Chlor in die Schmelze des Salzes in Antimonpentachlorid übergeführt und dann noch mehrmals unter vermindertem Druck destilliert.

Wie die meisten Kolloide, sind auch die Antimonpentoxydhydrate in ihren Eigenschaften weitgehend von den Darstellungsbedingungen abhängig. Sie treten wie die Zinnsäuren in *a*- und *b*-Modifikationen auf, deren Unterschiede in erster Linie Funktionen der Teilchengröße und Teilchenabstände sind. Wir haben deshalb, um unsere Untersuchungen möglichst erschöpfend zu gestalten, die Darstellungsbedingungen so gewählt, daß Präparat I als Vertreter der Klasse der sehr fein strukturellen, Präparat II als Vertreter der Klasse der grobstrukturellen und Präparat III als Vertreter der Zwischenstufen zur Untersuchung gelangte. Präparat IV war durch Erhitzen im Bombenrohr aus Säure I hervorgegangen.

Beim I. Präparat wurden 100 cm³ SbCl₅ tropfenweise unter kräftiger Rührung in 7,5 Liter gesättigtes Chlorwasser von 0° C eingetragen. Die Reaktion verlief sehr ruhig; auch war die Temperatur leicht auf 0° ± 1° konstant zu halten. Beim ersten Zusatz von SbCl₅ blieb die Lösung vollkommen klar, trübte sich dann aber allmählich und schied schließlich einen sehr voluminösen Niederschlag ab. Derselbe wurde zuerst durch mehrmaliges Dekantieren mit je 9 Liter Wasser und dann durch 23tägige Dialyse im Schnelldialysator von GUTBIER-HUBER u. SCHIEBER²⁾ gereinigt. Danach

¹⁾ Eine Zusammenstellung ders. s. Gmelin KRAUTS Handbuch 7. Aufl. III, 2, S. 690 ff.; ferner G. JANDER, *Koll.-Ztschr.* 23 (1918), H. 4, 123.

²⁾ GUTBIER, HUBER u. SCHIEBER, *Ber.* 55 (1922), 1518.

erwies sich die Substanz als völlig chlorfrei, denn eine größere Probe der im Innern der Pergamentmembran aufgeschlämmten Substanz zeigte nach dem Ausfällen des Antimons mit Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Silbernitrat keine Opalescenz mehr. Das dialysierte Produkt wurde auf Membranen abfiltriert, und auf einem Tonteller an der Luft ausgebreitet. Dabei erstarrte es matt und milchweiß. Das locker adhärierte Wasser wurde auf dem Ton rasch aufgesaugt, preßte man aber das scheinbar trockene Produkt mit dem Spatel, so zerfloß es wieder zu einem wasserreichen Brei, um dann nach einiger Zeit wieder zu erstarren. Der Vorgang konnte mehrere Male wiederholt werden. Diese Erscheinung ist vielleicht im ZOCHER'schen¹⁾ Sinne so zu deuten, daß die Antimonpentoxydteilchen noch in flüssigem Zustand eine Ordnung nur in einer Richtung durchmachen und dabei einen gewissen Teil von Wasser durch die gegenseitige Beeinflussung einschließen, beim Zerdrücken aber diese Ordnung im ZOCHER'schen Sinn wieder aufgehoben wird und das Wasser wieder seine ursprüngliche Beweglichkeit erlangt. Die nach mehrmonatigem Stehen des Präparates an freier Luft ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,58 \text{ H}_2\text{O}$.

Im folgenden wird dieses Präparat als „0°-Säure“ oder „S₀“ bezeichnet werden.

Beim II. Präparat verfuhr man grundsätzlich gleich, nur mußte hier hohe Temperatur und Konzentration eine typische b-Säure liefern. Deshalb wählte man 100° als Fällungstemperatur und ein Fällungsvolumen von nur 2 Liter wieder für 100 cm³ Antimonpentachlorid. Die Fällung trat hierbei momentan ein. Die Reinigung geschah, wie bei Präparat I beschrieben, und wurde so lange (16 Tage) fortgesetzt, bis das Präparat nach Fällen des Antimons und Versetzen mit Silbernitrat nur noch eine kaum feststellbare Opalescenz zeigte. Die Substanz wurde wiederum auf Membranfilter abfiltriert und auf Ton an der Luft getrocknet, wobei dieses Gel eine lackartig glänzende, spiegelglatte Oberfläche annahm.

Die nach mehrmonatigem Stehen an der Luft ausgeführte Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,40 \text{ H}_2\text{O}$ für die Substanz, die im folgenden als „100°-Säure“ oder „S₁₀₀“ bezeichnet werden wird.

Als III. Präparat wurde das bei G. JANDER und A. SIMON²⁾ als „60°-Säure“ oder „S₆₀“ beschriebene Präparat zu den Versuchen

¹⁾ ZOCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 107.

²⁾ G. JANDER u. A. SIMON, Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 68.

herangezogen. Es war vier Jahre älter als die beiden vorher beschriebenen und zeigte jetzt die Zusammensetzung $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 4,22 \text{H}_2\text{O}$.

Als IV. Präparat wurde schließlich noch durch Erhitzen des Präparats I mit H_2O im Bombenrohr bei 300° eine modifizierte S_0 gewonnen, die künftighin als „ 300° -Säure“ oder „ S_{300} “ bezeichnet werden und auf die weiter unten noch ausführlicher zurückzukommen sein wird.

Isobarer Abbau der Präparate.

Zunächst wurden die drei ersten Präparate in der weiter oben bezeichneten Weise dem isobaren Abbau bei 10 mm im Tensieudiometer unterworfen. Wie schon KRAUT¹⁾ mitteilt, befriedigt diese Arbeitsweise vom rein kolloidchemischen Standpunkt aus nicht vollständig, da zur Erreichung des gewünschten Vergleichsdruckes der Gasphase eine kontinuierliche Temperatursteigerung erforderlich ist und hierbei ein tiefgehender Eingriff in die Gelstruktur stattfinden kann. Nun hatten A. SIMON und TH. SCHMIDT²⁾ auf Grund ihrer nach derselben Methode gewonnenen Befunde beim Eisenoxyd damals die Vorstellung entwickelt, daß mit Kristallisation oder mit anderen Worten mit Erreichen von ortsfesten Ruhelagen eines Teils der einen Komponente, in diesem Falle des Eisenoxyds, auch die andere Komponente durch die erstere beeinflusst, zum Teil ortsfeste Lagen erreicht und ein Gleichgewicht zwischen noch freibeweglichem oder osmotisch gebundenen und bereits festgelegten oder chemisch gebundenem Wasser besteht. Weiterhin hatten sie die Ansicht ausgesprochen, daß begünstigt durch Temperaturerhöhung und Zeit mit völliger Kristallisation der einen Komponente, hier Eisenoxyd, auch die andere immer mehr festgelegt und als Endzustand dem stöchiometrischen Verhältnis Eisenoxyd mal 1 bzw. 3 H_2O zustrebt,³⁾ bzw. durch Temperaturerhöhung und mit der Zeit, die vielleicht schon von vornherein vorliegenden, aber durch das Vorherrschen der capillaren Einflüsse verdeckten Verbindungen sich gittermäßig anordnen, wobei die Capillarstruktur und ihre Einflüsse hinsichtlich der Wasserbindung verloren gehen, und als Endprodukte nur die rein stöchiometrisch chemischen — auch durch ein entsprechendes Abbaudiagramm gekennzeichneten — Hydrate vorlägen. Wir neigen dazu, der ersten hier entwickelten Vorstellung den Vorzug zu geben,

¹⁾ H. KRAUT, *Ber.* 59 (1926), 2541.

²⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, *Zsigmondy-Festschrift d. Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 65.

³⁾ BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 203.

weil HÜTTIG¹⁾ unter anderem beim System weiße Wolframsäure/Wasser, und SIMON bei einem Eisenoxydhydrat hatten zeigen können, daß die Art der Wasserbindung bei frisch gefällten, amorphen Gelen von den Gesetzen der Osmose beherrscht wird. Das ist aber nur möglich, wenn in den primär vorliegenden Produkten kein Wasser

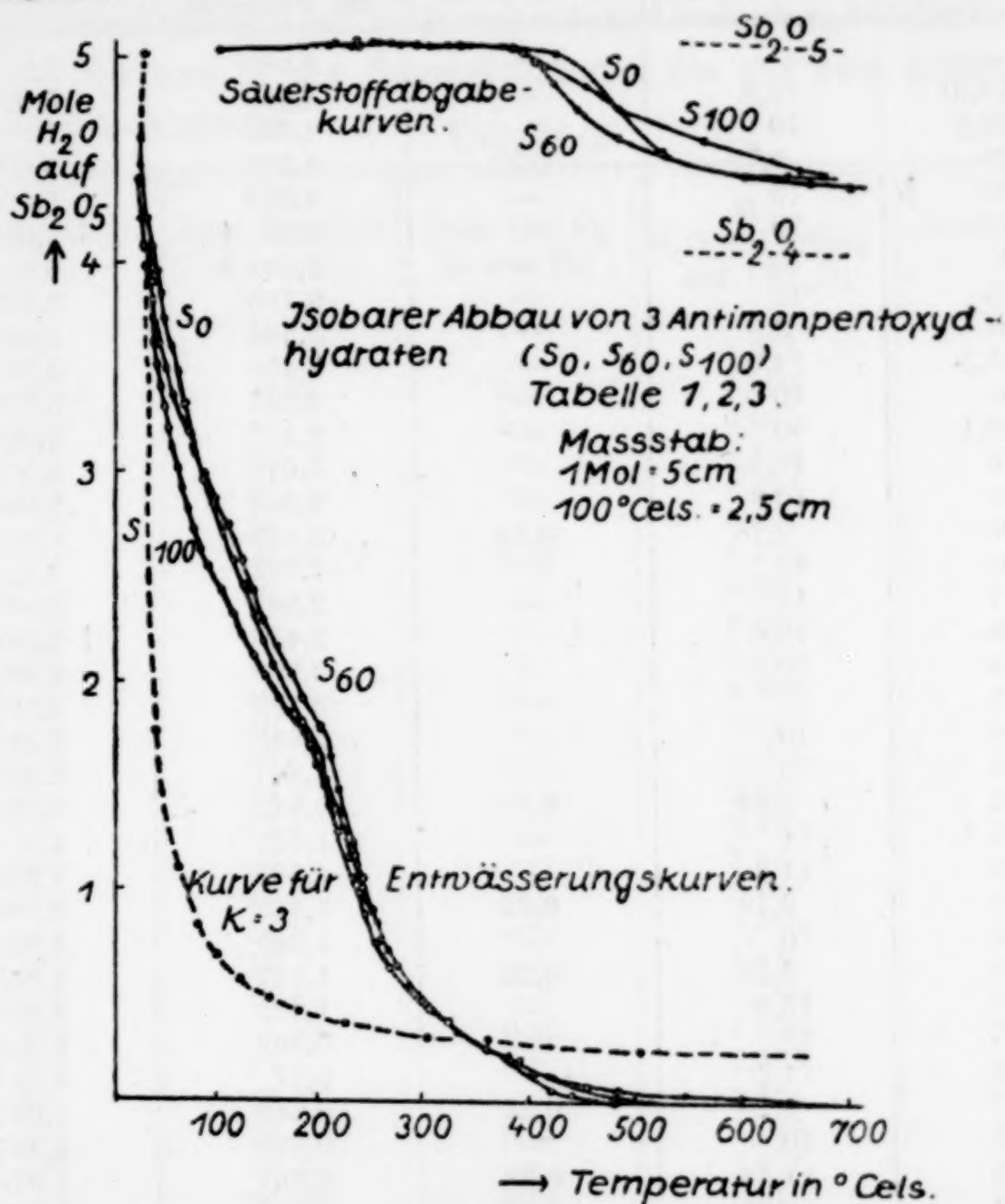


Fig. 1.

durch chemische Valenzkräfte gebunden ist, d. h. keine Hydrate vorliegen. Das bei der Umlagerung der weißen in die gelbe Wolframsäure entstehende wohldefinierte Monohydrat der gelben Wolframsäure z. B. muß sich also erst auf dem Wege dieser Umlagerung neu gebildet haben.

Durch die isobare Arbeitsweise ist aber die erste Forderung zur Begünstigung der Kristallisation, nämlich Temperaturerhöhung erfüllt, und so ergibt sich denn, daß gerade die tensiendiometrische Methode in besonderem Maße berufen ist, bei der Untersuchung von Oxydhydraten

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 44.

tieferen Aufschluß zu geben.¹⁾ Die oben ausgesprochenen Ansichten haben wir nun bei Untersuchung der Antimonpentoxyhydrate stark stützen können.

Tabelle 1.

Diss.-Temp. °C	Diss.-Dr. H ₂ O in mm Hg	Diss.-Dr. O ₂ in mm Hg	Mole H ₂ O/1 Sb ₂ O ₅ im Präparat	Mole O ₂ auf 1 Sb im Präparat
—	—	—	4,583	5,000
19,5	10,9	—	4,449	5,000
20,8	10	—	4,326	5,000
25	9,76	0,22	4,206	5,000
30	10	—	4,083	5,000
35	10	—	3,96	5,000
40	10	—	3,838	5,000
45	10	—	3,715	5,000
51	9,9	—	3,594	5,000
58,5	11,2	—	3,456	5,000
63	10	—	3,333	5,000
68,1	10	—	3,21	5,000
76	10,7	—	3,078	5,000
84	10,8	—	2,946	5,000
96	9,78	0,22	2,825	4,996
105	10	—	2,702	4,996
117	11	—	2,567	4,996
126	10,6	—	2,436	4,996
135	10,5	—	2,306	4,996
143	10	—	2,182	4,996
154	10	—	2,058	4,996
169	10	—	1,847	4,996
182	9,89	0,11	1,811	4,994
197	11	—	1,675	4,994
205	11,3	—	1,535	4,994
208	9,78	0,22	1,413	4,990
216	10	—	1,289	4,990
228	9,78	0,22	1,167	4,985
239	10,8	—	1,033	4,985
245	10	—	0,909	4,985
254	11,2	—	0,77	4,985
267	9,78	0,22	0,649	4,981
290	10	—	0,525	4,981
318	11,18	0,22	0,387	4,976
379	10,68	0,32	0,253	4,970
420	9,28	1,72	0,139	4,937
451	—	—	—	—
480	7,77	14,73	0,044	4,655
520	2,4	9,9	0,014	4,466
600	0,5	5,8	—	4,353
660	0,6	6,6	—	4,337
700	—	6,8	—	4,333
840	0,71	19,19	0,005	4,093
850	—	3,5	—	4,023
930	0,44	11,66	—	3,869
930	—	19,8	—	3,490
930	—	8,8	—	3,321

¹⁾ Über die Verwendbarkeit der Methode bei Hydraten, deren Existenzgebiete bei sehr niederen Temperaturen liegen, soll an anderer Stelle im Zusammenhang mit einer breiteren Erörterung des ganzen Hydratfragenkomplexes berichtet werden.

Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 1, 2 und 3 zusammengestellt, und die nach ihnen zu zeichnenden Kurven für die Entwässerung und die ziemlich früh parallel laufende Sauerstoffabgabe werden durch Fig. 1 veranschaulicht. Zur vereinfachten Darstellung sollen darin die Ordinatenwerte bei den Entwässerungskurven die Anzahl der Wassermoleküle auf ein Antimonpentoxyd bedeuten, bei der Sauerstoffabgabe die Anzahl der Sauerstoffatome, die auf zwei Antimonatome des Oxyds kommen.

Tabelle 2.

Diss.-Temp. °C	Diss.-Dr. H ₂ O in mm Hg	Diss.-Dr. O ₂ in mm Hg	Mole H ₂ O/im Präpar. auf 1 Sb ₂ O ₅	Mole O ₂ /1 Sb ₂ im Präparat
—	—	—	4,216	5,000
19,2	9,89	0,11	4,093	—
22	10	—	3,969	—
27	10	—	3,845	—
33	10	—	3,721	—
40	10	—	3,597	—
47	9,78	0,22	3,476	—
52	10	—	3,352	—
63	10	—	3,228	—
73	10	—	3,104	—
84	10	—	2,980	—
96	10	—	2,856	—
110	10	—	2,732	—
124	14	—	2,561	—
134	12	—	2,415	—
145	10	—	2,291	—
158	10,5	—	2,162	—
172	10,5	—	2,033	—
185	10	—	1,910	—
200	11,6	—	1,768	—
210	11,48	0,32	1,626	4,996
215	11	—	1,488	—
220	10,9	—	1,354	—
230	11,19	0,11	1,216	4,993
240	11,8	—	1,071	—
250	12,39	0,11	0,919	4,985
258	10,9	—	0,786	4,985
270	8,88	0,22	0,677	4,980
290	10,88	0,32	0,543	4,973
320	10,39	0,11	0,414	4,971
360	11,38	0,32	0,274	4,964
400	9,39	2,81	0,159	4,899
420	5,84	4,86	0,089	4,788
440	3,6	5,1	0,045	4,671
480	2,29	6,01	0,017	4,536
580	1,5	7,1	—	4,37
640	1,7	7,1	—	4,37
750	—	7,1	—	4,37
790	1,29	19,91	0,001	4,082
830	—	0,8	—	4,06
890	—	3,8	—	3,973
930	0,08	19,42	—	3,641
1100	0,4	6,1	—	3,504

Tabelle 3.

Diss.-Temp. °C	Diss.-Dr. H ₂ O in mm Hg	Diss.-Dr. O ₂ mm Hg	Mole H ₂ O/1 Sb ₂ O ₅ im Präparat	Mole O ₂ /1 Sb ₂ im Präparat	Konstante K
—	—	—	4,402	5,000	—
19	10	—	4,303	—	2,147
21,5	10	—	4,204	—	2,74
23,6	10	—	4,106	—	3,205
27,2	10,5	—	4,003	—	—
28,2	10,8	—	3,896	—	—
30	10	—	3,798	—	4,396
31	10	—	3,7	—	—
33,1	10	—	3,601	—	—
36,3	10	—	3,502	—	5,28
39	10	—	3,404	—	—
43	10	—	3,305	—	—
47	10	—	3,207	—	6,651
51,5	10	—	3,108	—	—
59	10	—	3,009	—	—
64,5	10	—	2,91	—	8,456
71	10	—	2,812	—	—
77	10	—	2,713	—	—
85	10	—	2,614	—	9,842
93,2	10	—	2,515	—	—
103	10	—	2,416	—	—
115	10	—	2,317	—	11,229
124	10	—	2,217	—	—
136	10	—	2,118	—	11,62
148	10	—	2,019	—	11,756
162	10	—	1,91	—	11,63
177	10	—	1,81	—	—
190	11,19	0,21	1,698	4,996	11,436
197	10,4	—	1,595	4,996	—
205	10,79	0,21	1,487	4,992	—
215	10,5	—	1,383	4,992	10,088
221,7	10	—	1,284	4,992	—
230	11,09	0,21	1,173	4,987	—
233	10,39	0,21	1,07	4,983	8,192
241	10	—	0,971	4,983	—
253	10	—	0,871	4,983	—
265	11	—	0,761	4,983	6,186
274	9,79	0,21	0,662	4,98	—
286	9,89	0,11	0,562	4,978	—
302	9,96	0,54	0,458	4,967	4,045
328	11,35	0,05	0,347	4,966	3,155
390	11,93	1,07	0,231	4,936	—
410	6,92	2,78	0,163	4,881	—
450	5,7	5,1	0,106	4,782	1,268
480	4	6,9	0,067	4,658	—
560	2,46	6,24	0,042	4,527	0,62
650	2,17	6,43	0,021	4,402	0,34
740	(0,4)	2,5	—	4,352	—
780	(0,4)	4,2	—	4,318	—
820	0,67	11,63	0,014	4,176	—
830	0,59	8,61	0,008	4,018	—
860	—	1,8	—	3,982	—
880	—	2,9	—	3,96	—

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Diss.-Temp. °C	Diss.-Dr. H ₂ O in mm Hg	Diss.-Dr. O ₂ mm Hg	Mole H ₂ O/1 Sb ₂ O ₅ im Präparat	Mole O ₂ /1 Sb ₂ im Präparat	Konstante K
900	—	3,8	—	3,942	
930	(0,75)	7,55	0,001	3,872	
930	(0,09)	13,61	—	3,607	
930	—	9,3	—	3,427	
930	—	9,3	—	3,246	
930	—	6,3	—	3,12	
1070	—	6,3	—	3,12	
1120	—	6,7	—	3,116	
1265	—	5,72	—	3,004	

Die Entwässerungskurven der drei bis jetzt untersuchten Säuren zeigen, wenn man zunächst ihr Gesamtbild ins Auge faßt, denselben Charakter, wie er von all den zahlreichen Untersuchungen an anderen kolloidalen Metalloxydhydrogelen her bekannt ist. Gedacht sei hier vor allem an die entsprechenden Isobaren der Hydrate des Wolframtrioxyds¹⁾, des Molybdäntrioxyds²⁾, Urantrioxyds³⁾, Ferrioxys und Chromioxyds⁴⁾, dann ferner an die Isothermen der Kiesel-⁵⁾ und Zinnsäure.⁶⁾

Sie beweisen durch ihren fast kontinuierlichen Verlauf den vorwiegend kolloidalen Charakter des Systems Antimonpentoxyd-Wasser. Irgendwelche Anhaltspunkte für die bevorzugte Existenz einer Ortho-, Pyro- oder Meta-Antimonsäure treten nicht auf. Da bei den Versuchen eine Wassertension von 10 mm eingehalten wurde, geben die Kurven mit großer Annäherung den Entwässerungsverlauf an freier Luft wieder.

Einigermaßen auffallend ist bei diesem allgemeinen kolloidalen Habitus, daß die Säuren sehr früh ihre Wasserabgabe sichtlich verzögern und die Kurven in der Gegend von 200° eine zwar nicht schroffe, aber doch deutlich ausgeprägte Richtungsänderung zeigen. Es tritt hier ein Diskontinuitätspunkt auf, durch den die Kurven

¹⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 122 (1922), 44
G. F. HÜTTIG, *Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem.* Bd. 18, H. 1.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 126 (1923), 169.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. E. v. SCHRÖDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 248.

⁴⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, *Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 65; TH. SCHMIDT, *Diss.*, Stuttgart 1924.

⁵⁾ v. BEMMELEN, *Die Absorption*, Dresden 1910.

⁶⁾ W. MECKLENBURG, *Z. anorg. Chem.* 64 (1909), 368; 74 (1912), 207; 84 (1914), 121.

in 2 Äste geteilt werden; innerhalb dieser beiden Teile jedoch verlaufen die Änderungen des Wassergehaltes völlig kontinuierlich.

Verfolgt man die Kurven in Richtung steigender Temperaturen, so zeigt sich zunächst in den tieferen Temperaturgebieten, daß die Unterschiede zwischen den einzelnen Säuren noch in vollkommenen Einklang mit ihrem sonstigen kolloidchemischen Verhalten stehen. Die drei Modifikationen verhalten sich grundsätzlich gleich, nur graduell zeigen sie in bezug auf Wassergehalt und dessen Bindungsfestigkeit die Differenzierungen, die sich auf Grund ihrer Vorgeschichte erwarten lassen. Das ist deshalb bemerkenswert, weil schon stark gealterte Präparate zur Untersuchung kamen (die S_0 und S_{100} waren ein Jahr, die S_{60} fünf Jahre alt.) Außerdem waren die Säuren während eines Jahres offen nebeneinander in einem (sonst leeren) Exsiccator aufbewahrt worden, hatten also Gelegenheit gehabt, ihren Wassergehalt weitgehend gegeneinander auszugleichen. Die analytisch festgestellten Wassergehalte geben unter diesen Umständen zugleich ein ungefähres Bild von der noch wirksamen relativen Absorptionskraft der Gele unter denselben Bedingungen von Druck und Temperatur.

Im speziellen zeigt die S_0 , als die Säure mit dem höchsten Dispersitätsgrad relativ zur analog dargestellten S_{100} , unter sonst gleichen Verhältnissen immer den höheren Wassergehalt und die höhere Zersetzungstemperatur. Die S_{60} ordnet sich zwar nicht immer streng zwischen S_0 und S_{100} ein, doch ist dieses auf ihre verschiedene Darstellungsweise und ihr größeres Alter zurückzuführen.

Die gegenseitige Näherung der Kurven mit wachsender Temperatur liegt in der Arbeitsmethode begründet, denn durch die Temperatursteigerung werden die feinen strukturellen Unterschiede der Gele immer mehr verwischt und die Säuren schließlich durchweg in den *b*-Säuretypus überführt. Auffälliger ist eigentlich das zähe Festhalten der bei der Darstellung einmal festgelegten Struktur. Es zeigt, wie weitgehend die Individualität der Primärteilchen innerhalb der sekundären Konglomerate gegenüber äußeren Einflüssen gewahrt bleibt. Alle drei Säuren streben übereinstimmend einem Wassergehalt von $1,66 \text{ H}_2\text{O}/1 \text{ Sb}_2\text{O}_5$ bei etwa 200° zu und beschleunigen von diesem Punkt ab ihre Wasserabgabe wieder ganz auffällig. Von 250° ab wird das Wasser wieder kontinuierlich stärker festgehalten und ist erst bei 500° praktisch ausgetrieben. Minimale Reste konnten aber bei $7\text{--}800^\circ$ bei der Exaktheit der volumetrischen Methode mit Sicherheit nachgewiesen werden, also in Gebieten, wo

das ursprüngliche Gitter des Antimonpentoxyds längst zusammengebrochen war. Nebenbei erhellt aus diesen Tatsachen die Unmöglichkeit, durch Entwässern von Antimonpentoxyhydraten zu wasserfreiem Antimonpentoxyd zu gelangen.

Zur Bestätigung und Stütze der weiter unten entwickelten Ansichten sind noch einige Angaben über die Einstelldauer und Umkehrbarkeit der Entwässerungsgleichgewichte von Bedeutung.

Die Drucke stellen sich bei Temperaturen bis 100° sehr rasch ein und werden nach einer halben bis einer Stunde konstant. Die Einstellungsgeschwindigkeit sinkt dann wesentlich mit Annäherung an eine Temperatur von 200° ; besonders kurz oberhalb 200° sind bis zur konstanten Einstellung des Gleichgewichtsdruckes 24 Stunden und mehr nötig.

Von etwa 230° ab halten sich die Einstellungszeiten wieder in mäßigen Grenzen, doch muß mit Annäherung an 400° immermehr auch auf die Sauerstoffabgabe Rücksicht genommen werden, deren Gleichgewichtsdrucke sich außerordentlich langsam einstellen, und die so die Weiterverfolgung der Entwässerungsgeschwindigkeit stört.

Was die Umkehrbarkeit der Gleichgewichte anbelangt, so behält der Bodenkörper seine Aufnahmefähigkeit für Wasser auch oberhalb von 400° völlig bei, denn bei Abkühlung auf Zimmertemperatur wird letzteres rasch und quantitativ wieder aufgenommen.

Besondere Beachtung verdient noch der erste Teil der Kurven, der im Rahmen des Gesamtbildes der Isobaren ein zwar allmähliches aber doch entschiedenes Ausbiegen ins Gebiet höherer Temperatur, bzw. höheren Wassergehaltes darstellt; dasselbe kommt besonders dadurch deutlich zum Ausdruck, daß oberhalb 200° der Zerfall plötzlich wieder rascher erfolgt. Diese Erscheinung hat mit dem sogenannten Umschlagspunkt der Gele sicher nichts zu tun. Denn Umschlagspunkte sind mit den Darstellungsbedingungen der Präparate weitgehend variabel. Der hier vorliegende Knickpunkt bei 200° entspricht aber auf der Konzentrationsachse ziemlich genau und für alle Säuren übereinstimmend einer Zusammensetzung von $1,66 \text{ H}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5$, d. h. $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. — Wie wir in der nächsten Abhandlung sehen werden, tritt bei der Entwässerung der Arsensäure ein ganz analog zusammengesetztes Hydrat $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ auf. Es stellt dort eine wohldefinierte chemische Verbindung von 1 Molekül Pyrosäure und 1 Molekül Metasäure dar ($\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{HAsO}_3 = \text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$) und besitzt sogar ein ausgeprägtes Existenzgebiet von 70° .

Hiervon kann natürlich bei den Antimonsäuren nicht die Rede sein, aber die gegenseitige Stellung von Arsen und Antimon im periodischen System der Elemente berechtigt vielleicht dazu, die bei den Arsensäuren festgestellten Verhältnisse vergleichsweise zur Deutung der Antimonsäureentwässerung heranzuziehen. Man würde dann dem zunächst völlig amorphen System Antimonpentoxyd-Wasser besonders infolge der Temperaturerhöhung beim Abbau eine gewisse Ordnungstendenz zuschreiben, die sich auswirkt, bis die Anordnung der Moleküle ein potentiell Minimum aufweist. Die diskutierten Erscheinungen bei der Abbaukurve der Antimonpentoxydhydrate sind dann aufzufassen als der Ausdruck für eine nach Geschwindigkeit und Menge mit der Temperatur wachsende Umwandlung des Gels in Richtung auf ein Produkt, für dessen Zusammensetzung bereits bei Annäherung an den Endzustand stöchiometrische Verhältnisse maßgebend werden, und dessen obere Stabilitätsgrenze etwa bei 200° liegt. Man könnte sich also vorstellen, daß es zunächst nur zu einer mit der Temperatur wachsenden, orientierenden Kraftwirkung auf den zuerst völlig regellosen Schwingungszustand der Moleküle kommt. Darauf könnte eine weitgehende Festlegung des Antimonpentoxyds und damit auch des Wassers¹⁾ bzw. der schon vorgebildeten Verbindung auf ortsfeste Gleichgewichtslagen innerhalb größerer Aggregate mit Gitterstruktur folgen. Würden diese Gebilde molekulare Dimensionen nicht wesentlich überschreiten, so könnten sie zunächst noch als Capillarbausteine erhalten bleiben



Fig. 2.

und würden das Weiterbestehen eines kolloidalen Gesamtcharakters noch nicht wesentlich beeinflussen, um so mehr, als die Erscheinung an räumlich beliebig verteilten Punkten beginnen würde.²⁾

Das Schema einer diesen Vorstellungen entsprechenden Lagerung wäre etwa durch Figur 2 gegeben.

Die zwischen den Sekundäraggregaten *A* befindlichen wassergefüllten Kanäle *K* verschiedenen Durchmessers würde mit wachsender Annäherung an 200° allmählich recht klein werden und eine immer engere Berührung

¹⁾ Vgl. das System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, A. SIMON u. TH. SCHMIDT, *Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 65.

²⁾ Vgl. hierzu die Anschauungen HÜTTIG's über das Diagramm der Wolframtrioxydhydrate, *Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem.* Bd. 18, H. 1.

der Partikel *A* zulassen. Gleichzeitig könnte die gittermäßige Anordnung einzelner Moleküle (+) über das ganze System hin Fortschritte machen.

Schließlich wäre dann noch eine mit der allmählichen Ausbildung von Mikrokriställchen beginnende Trennung in zwei Phasen (Kolloid und Kristalloid) denkbar, bei der eine Superponierung zweier Erscheinungen zustande käme: der Entwässerung des Kolloids und der chemischen Verbindung.

Da mit den angeführten experimentellen Ergebnissen die Leistungsfähigkeit der isobaren Abbaumethode erschöpft war, blieb für eine Überprüfung der im Vorangehenden entwickelten Anschauungen nur die Untersuchung mit Röntgenstrahlen übrig. Eine gittermäßige Festlegung von Antimonpentoxyd und damit von Wasser bzw. einer schon vorliegenden Verbindung mußte sich im Debyebild durch Interferenzerscheinungen äußern. Es kann hier über einige orientierende Aufnahmen¹⁾ berichtet werden, bei denen drei Präparate der S_0 zur Untersuchung kamen.

Nr. 1 (Tafel 1) wurde, wie es bei Zimmertemperatur vorlag, aufgenommen. Es war zwei Jahre gealtert und besaß die Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 4,58 H_2O$. Auf Grund seiner Vorgeschichte wurde bei ihm nur schwache Interferenz erwartet.²⁾ Nr. 2 (Tafel 1) war durch mehrtägiges Erhitzen auf $170-180^\circ$ unter 10 mm Wasserdampfdruck aus 1 hergestellt und dadurch bis zur Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 1,81 H_2O$ entwässert. Bei vergleichender Einordnung in das Abbaudiagramm Figur 1 konnte hier infolge weitgehender gittermäßiger Festlegung von Wasser bzw. der Verbindung kräftige Interferenz erwartet werden.

Zur Darstellung von Nr. 3 (Tafel 1) wurde Nr. 2 weiter entwässert, bis die Temperatur von 250° und die Zusammensetzung $Sb_2O_{4,97} \cdot 0,86 H_2O$ erreicht war. Bei diesem Punkt mußte (vgl. Fig. 1) ein eventuelles Hydrat $3Sb_2O_5 \cdot 5H_2O$ bereits wieder zerfallen, eine von seiner Bildung herrührende Interferenz also bereits wieder verschwunden sein.

In Wirklichkeit ergaben sich nach 4stündiger Belichtung die in Figur 3 wiedergegebenen Debyebilder. Sie zeigen sämtlich starke

¹⁾ Dieselben wurden am hiesigen Röntgeninstitut, Vorst. Prof. Dr. GLOCKER, ausgeführt.

²⁾ F. HABER, *Ber.* 55 (1922), 1717. Vgl. auch TH. SCHMIDT, Diss., Stuttgart 1924, S. 28 ff. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 203. Ferner A. SIMON u. TH. SCHMIDT, *Koll.-Ztschr.* 36 (1925), 65.

Interferenz, sind aber unter sich fast gleich. Die sichtbare Interferenz scheint also vom selben Gitter herzurühren, das nach der Zahl der Linien zu schließen ziemlich kompliziert und noch nicht weiter bekannt ist. Die Verschiedenheiten des Wassergehaltes finden keinen ersichtlichen Ausdruck; doch kann dieses an der Versuchstechnik liegen. Da nämlich keine Quarzcapillaren zur Verfügung standen und auch die dünnsten Glascapillaren für die verwendete Strahlung ungenügend durchlässig waren, mußten die Präparate an Schellackfäden befestigt werden und kamen so mit der feuchten Luft in Berührung, wie auch mit wasserenthaltendem Alkohol, der als Lösungsmittel für den Schellack diente, so daß sie wieder Wasser aufnehmen konnten.

Immerhin bedeutet der Befund, daß überhaupt Interferenzen vorhanden sind, eine wesentliche Stütze für die weiter oben geäußerten Ansichten über das allmähliche Kristallinwerden der Säuren. Da nach den Anschauungen der modernen Röntgenforschung eine Interferenz erst praktisch nachweisbar wird, wenn etwa 10—15 Moleküle sich zu einem gittermäßig angeordneten Baustein zusammengefunden haben, so kann man sagen, daß der Ordnungsprozeß im vorliegenden Falle schon beträchtliche Fortschritte gemacht hat. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung stehen also in guter Übereinstimmung mit derjenigen des isobaren Abbaus, nach welchem bei etwa 200° (Fig. 1) die Ordnung ziemlich beendet sein muß.

Interessant ist noch die Tatsache, daß Präparat 3 bei 250° bereits geringe Mengen Sauerstoff verloren hat, ohne daß dieser Verlust in den Röntgenaufnahmen irgendwie zum Ausdruck gekommen wäre. Vielleicht darf dieses als Stütze für die Ansicht betrachtet werden, daß ein Teil des Sauerstoffs im Antimonpentoxydgitter freibeweglich ist, darüber werden wir in einer späteren Abhandlung eingehender berichten.

Aus den Untersuchungen geht somit hervor, daß sich bei der tensimetrischen Entwässerung kolloidaler Antimonpentoxydhydrate keine stöchiometrisch präzisierten Verbindungen in reiner Form präparativ isolieren lassen. Vor allem können die in der Literatur als ortho-, pyro- und meta-Säure charakterisierten Hydrate nicht bestätigt werden.

Vielleicht ist die Tatsache, daß all die beschriebenen Gele verschiedensten Wassergehaltes mit fortschreitender Lufttrocknung allmählich einem etwas oberhalb $4\text{H}_2\text{O}$ liegenden Wassergehalt zustreben und die Existenz eines 4-Hydrates beim Arsen ein Hinweis

für die Möglichkeit eines 4-Hydrates auch beim Antimon. Jedoch ist dieses 4-Hydrat beim Antimon vielleicht nur bei verhältnismäßig niederen Temperaturen beständig und deshalb sein präparatives Herausarbeiten unmöglich, da die Faktoren, die schnell zu einer kristallinen Anordnung führen, hier zu gleicher Zeit die Zersetzung der etwaigen Verbindung veranlassen. Weiterhin ermutigt der Umstand, daß ein so kompliziert gebautes Hydrat wie das $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sich beim Antimon, wenn auch nur andeutungsweise wiederfindet, zu Analogieschlüssen in bezug auf eine Übereinstimmung der Valenzverhältnisse in den betrachteten Systemen.

Mindestens zeigt das andeutungsweise Auftreten des Hydrates $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ im Zusammenhang mit den Röntgenuntersuchungen, daß der kolloidale Charakter der aus wäßrigen Lösungen abgeschiedenen Antimonsäuren das Auftreten definierter chemischer Verbindungen durchaus nicht ausschließt. Es legt vielmehr den Gedanken nahe, daß der kolloidale Zustand der vorliegenden Verbindungen nur eine relativ stabile Durchgangsphase¹⁾ auf dem Wege zu stabileren Verbindungen darstellt, zu deren Bildung wahrscheinlich nur ein sehr kleines Energiegefälle hindrängt. Man hätte demnach in den meisten Fällen Systeme vor sich, die in langsamer irreversibler Umwandlung in stöchiometrisch definierte Hydrate bzw. anhydrische Produkte begriffen sind.

Über den diesbezüglichen Einfluß von Temperatur und Druck wird im Anschluß an weiter unten beschriebene Versuche berichtet werden.

Der Zusammenhang zwischen Capillar- und Osmosegesetz und beider Anwendung auf die Gele.

Zur Erlangung eines tieferen Einblicks in die Struktur der behandelten Gele wurden nun nach der von R. ZSIGMONDY²⁾ gegebenen Formel

$$r = 2T \cdot \frac{S_0}{S} \cdot \frac{1}{p_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p_1}}$$

unter Bezugnahme auf die früher erhaltenen Isobaren die Radien derjenigen Capillaren errechnet, welche bei den Temperaturen von 20°, 50°, 100°, 150° eine Herabsetzung des Wasserdampfdruckes auf den Betrag von 10 mm bedingen. Die benützten und erhaltenen Zahlenwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Dabei mußte für

¹⁾ A. SIMON, Dissertation, Göttingen 1921.

²⁾ R. ZSIGMONDY, Koll.-Chemie, 3. Auflage, S. 229.

T 150° der von RAMSAY und SHIELDS bestimmte, für 140° gültige, zu hohe Wert benutzt werden, da für 150° keine Bestimmung mehr vorlag. Eine Änderung der Größenordnung wurde dadurch aber nicht bedingt.

Tabelle 4.

Temp. T°	T Dyn/cm Oberflächen- spannung der inbibierten Flüssigkeit	s Dichte des H_2O	s_0 Dampf- dichte des H_2O an ebener Ober- fläche	p_0 mm Hg Dampf- druck an ebener Ober- fläche	p_1 mm Hg Dampfdruck an der Ober- fläche des Meniscus in d. Capillaren	r in $\mu\mu$ $= \frac{1}{2} d$ Radius d. Capillaren
20	72,53	0,998	$1,734 \cdot 10^{-5}$	17,54	10	1,916
50	67,8	0,988	$8,299 \cdot 10^{-5}$	92,51	10	0,415
100	57,15	0,958	$5,984 \cdot 10^{-4}$	760	10	0,163
150	49,42	0,917	$2,55 \cdot 10^{-3}$	3570	10	0,0981

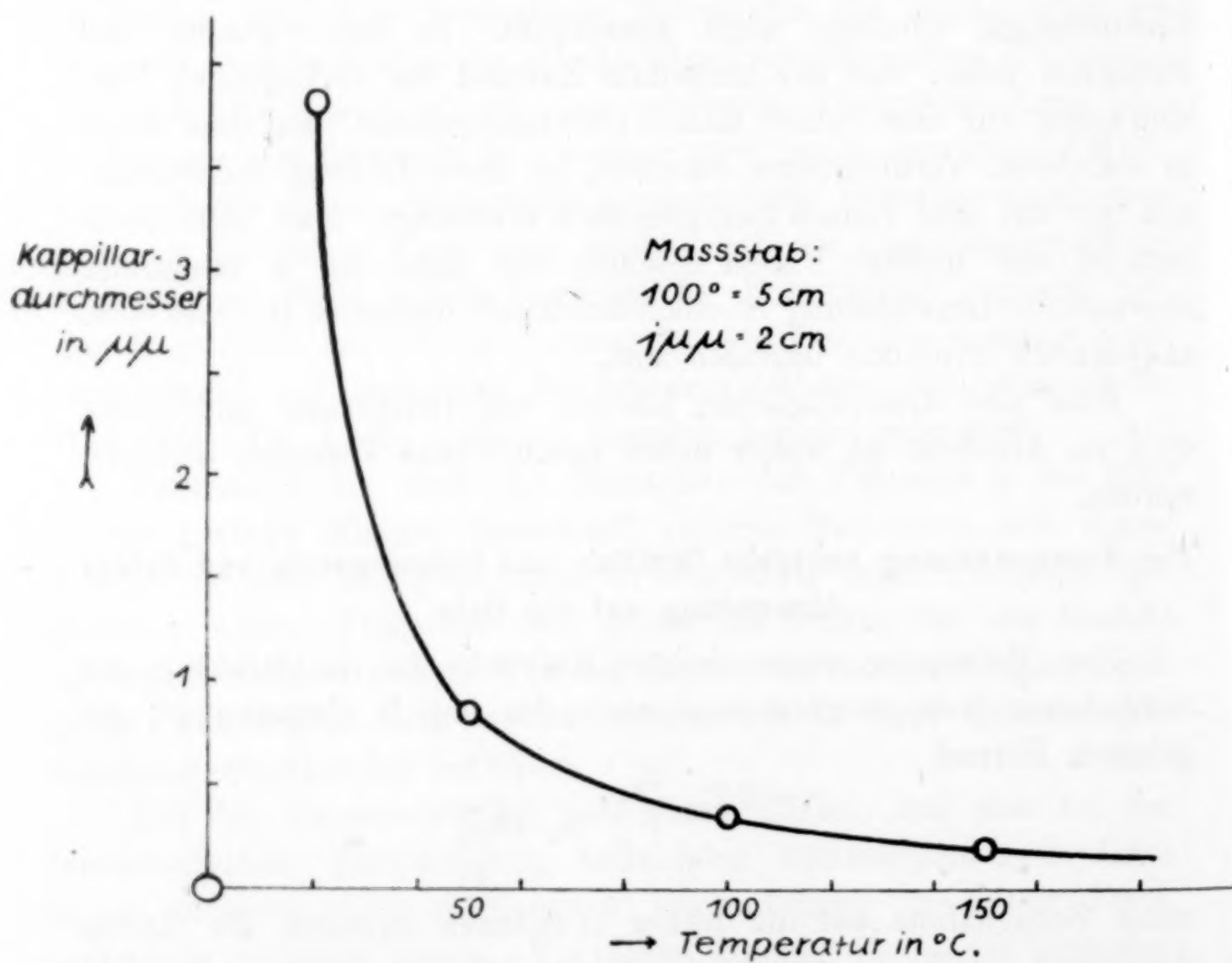


Fig. 3.

Die graphische Darstellung dieser Tabelle in Fig. 3 zeigt, wie außerordentlich rasch bei isobarer Entwässerung des Gels zunächst eine Schrumpfung des Gewebes eintritt, wie sehr sie sich aber bereits von 100° ab verzögert. Bei dem für 150° gültigen Wert

von $0,2 \mu\mu = 2 \text{ \AA}$ aber ist bereits die Größenordnung¹⁾ kleiner anorganischer Moleküle erreicht.

Hier können also einzelne Wassermoleküle eben noch Platz finden, dagegen kann von einer regelrechten Ausbildung eines Capillarsystems mit gekrümmten Menisken keine Rede mehr sein. Die sehr schiefe Lage der Entwässerungskurve im Hysteresisgebiet der Antimonpentoxyhydrate²⁾ läßt zwar darauf schließen, daß die wahren Größen der Capillardurchmesser sich in sehr weiten Grenzen um die oben berechneten Mittelwerte gruppieren, daß also bei 150° auch noch viel größere Capillaren als solche mit 2 \AA Durchmesser vorhanden sind, doch sind diese längst entleert zu denken und üben hinsichtlich einer Dampfdruckverminderung kaum noch Einfluß aus. Wenn die Verbindung trotzdem noch mehr als 2 Mole Wasser enthält und dieses zunächst kontinuierlich abgegeben wird, so kann das von zwei Ursachen herrühren:

aa) Das Wasser kann sehr weitgehend in chemischer Bindung festgelegt sein.

bb) Es kann ein System vorliegen, für das der Gültigkeitsbereich der Capillaritätsgesetze überhaupt überschritten ist, die ja ursprünglich aus der makroskopischen Betrachtung und mathematischen Definierung der Gleichgewichtsverhältnisse bei einem in eine ebene Flüssigkeitsoberfläche eintauchenden kreisförmigen Capillarrohr erwachsen sind.

Durch diese Feststellung werden die Ansichten von VAN BEMMELEN und ZSIGMONDY, die auch bei den Antimonsäuren zur Erklärung der Hysteresiserscheinungen, der Umwandelbarkeit der Hydrogele in Alkogeale und gewisser optischer Effekte so treffliche Dienste geleistet haben³⁾, nicht etwa eingeschränkt.

Es soll vielmehr erörtert werden, welche Gesetzmäßigkeiten vorliegen, wenn die Capillardurchmesser bereits auf die Größenordnung der Gitterkonstante gesunken sind. Da man bei Systemen mit solch kleinen Hohlraumdurchmessern nicht mehr von Capillaren sprechen kann, müssen der Begriff Capillardurchmesser und dessen Veränderlichkeit wegfallen. Die ZSIGMONDY'sche Formel lautet:

$$r = 2 T \cdot \frac{s_0}{s} \cdot \frac{1}{p_0 \cdot \ln \frac{p_0}{p}} \quad (1)$$

¹⁾ H. SIRR, *Z. phys. Chem.* **114** (1924/25), 122.

²⁾ G. JANDER u. A. SIMON, *Z. anorg. u. allg. Ch.* **127** (1923), 79.

³⁾ G. JANDER u. A. SIMON, *l. c.*

Für das Folgende schreibt man (1) zweckmäßig in der Form

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{2 T \cdot s_0}{r \cdot s \cdot p_0}. \quad (2)$$

Man erhält zunächst für die Oberflächenspannung T nach der Näherungsformel von RAMSAY und SHIELDS¹⁾

$$T = \frac{1}{2} r \cdot s \cdot h \text{ (in Dyn/cm)}, \quad (3)$$

wo r der Capillarradius in cm,

s die Dichte der Flüssigkeit bei der Beobachtungstemperatur, h die capillare Steighöhe in cm ist.

Daraus wird:

$$2 T = r \cdot s \cdot h. \quad (4)$$

Setzt man jetzt (4) in (2) ein, so erhält man

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{r \cdot s \cdot h \cdot s_0}{r \cdot s \cdot p_0}, \quad (5)$$

wobei r und s herausfallen.

Diese Gleichung bezieht sich immer noch auf ein System, bei dem der Dampfdruck einer reinen Komponente A durch die Anwesenheit einer 2. Komponente B von dem Betrag p_0 auf den Betrag p erniedrigt wird. Über das Wesen der wirkenden Kräfte in die speziellere Versuchsanordnung sagt sie nichts Eindeutiges aus. Die Größe h , die jetzt statt T , r und s eingetreten ist, weist aber darauf hin, daß die Dampfdruckerniedrigung bewirkt wurde dadurch, daß Stoff B in Form feiner Capillaren ausgebildet war, und daß A durch Oberflächenkräfte in diesen Capillaren bis zur Höhe h emporgetrieben wurde. Zu dem r aus Gleichung 1 stand h in dem Verhältnis, daß mit wachsendem r h entsprechend kleiner wurde. Nun kann in dem Gebiet mit Hohlraumdurchmesser von der Größe der Gitterkonstanten die Dampfdruckerniedrigung nicht mehr durch Capillarkräfte erfolgen. Hier ist vielmehr an eine Lösung der beiden Komponenten ineinander zu denken, so daß die Dampfdruckerniedrigung durch osmotische Kräfte bedingt ist. Da für dieselbe Dampfdruckverminderung aber eine gleich große Kraft erforderlich ist (sonst gleiche Bedingungen vorausgesetzt), muß es möglich sein, Formel (5) auf ein System zu übertragen, bei dem die Dampfdruckerniedrigung eben durch osmotische Kräfte erfolgt. h gibt also dann die Steighöhe an, bis zu der das reine Lösungsmittel A —

¹⁾ Vgl. WALKER, Einführung in die physikalische Chemie, 3. Auflage (1921), S. 238.

bei großer Verdünnung ist diese Annahme berechtigt — in einem Rohr durch osmotische Druckkräfte hochgetrieben wird.

Bezeichnet man nunmehr mit p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels A , mit p den der Lösung ($A + B$), so rührt bekanntlich die zwischen dem oberen und unteren Ende der Höhe h entstandene Dampfdruckdifferenz $p_0 - p$ her von dem Gewicht der Dampfsäule zwischen den beiden Flüssigkeitsoberflächen und ist gleich dem Produkt der Höhe h und der absoluten Dichte der Dampfsäule s_0 , also gleich $h \cdot s_0$. Setzt man diesen Wert in (5) ein, so resultiert

$$\frac{h \cdot s_0}{p_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} = \ln \frac{p_0}{p}. \quad (6)$$

Der Ausdruck $\frac{p_0 - p}{p_0}$ ist aber nichts anderes als die relative Dampfdruckverminderung.

Derselbe erhält bekanntlich eine besonders einfache Form, wenn man ihn wiedergibt durch das Verhältnis der Anzahl gelöster Molekeln n_1 zur Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels n . Berücksichtigt man dabei die Notwendigkeit, in die Gleichung für den gelösten Stoff die Anzahl der wirklich in Lösung befindlichen Moleküle einzusetzen durch einen Faktor K_1 , und trägt dem Erfordernis, für das Lösungsmittel die Anzahl der aus ihm erhältlichen gasförmigen Moleküle einzuführen, durch einen entsprechenden Faktor K Rechnung, so erhält man

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{K_1 \cdot n_1}{K \cdot n}. \quad (7)$$

Faßt man noch K_1/K zu K zusammen, und setzt $n_1 = 1$, so gilt

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{k}{n} \quad (8)$$

oder

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{k}{n}. \quad (9)$$

Damit ist aber ein innerer Zusammenhang gewonnen und ein Übergang hergestellt zwischen der Formel (1) von ZSIGMONDY für kolloide Systeme und der Formel (9) von VAN T'HOFF für flüssige Lösungen.

Nun hat neuerdings G. F. HÜTTIG¹⁾, von molekularkinetischen Vorstellungen ausgehend, den Versuch gemacht, die für Lösungen

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Fortschritte d. Chemie, Physik u. phys. Chem., Bd. 18, H. 1, S. 16.

geltenden osmotischen Gesetze allgemein auf Systeme zu übertragen, bei denen die Moleküle der einen Komponente in ortsfesten Gleichgewichtslagen festgehalten sind und nur die andere Komponente noch ihre freie Beweglichkeit besitzt. Die Begründung für eine solche Übertragbarkeit ist dadurch gegeben, daß sich bei der beschriebenen Anordnung zwar die Zahl der Zusammenstöße und die freie Weglänge ändern können, daß diese Größen aber bei der kinetischen Ableitung der osmotischen Gesetze für den osmotischen Druck keine Rolle spielen.¹⁾ Ein störender Einfluß kann sich erst dann geltend machen, wenn eine Komponente sich kristallinisch anordnet und die andere, bisher freibewegliche Komponente in diesen Ordnungsvorgang mit einbezieht (Bildung chemischer Verbindungen), ferner dann, wenn das Verhältnis der an der Lösung beteiligten Molzahlen sich dem Wert 1 nähert, da ja das Osmosegesetz streng nur für „ideal verdünnte“ und „ideal konzentrierte“²⁾ Lösungen gilt. Die zuständige Formel ist Formel (9). In ihr bedeutet also:

p_0 den Dampfdruck der reinen freibeweglichen Komponente, hier Wasser,

p den Dampfdruck des Systems der Lösung,

n die Anzahl der Mole der freibeweglichen Komponente, die auf 1 Mol der festgelegten kommen,

k eine für das System charakteristische Konstante. Wendet man diese Gleichung (9) in der Form

$$k = n \cdot \ln \frac{p_0}{p} \quad (10)$$

auf das System Antimonpentoxyd/Wasser an, so kann nach den weiter oben gemachten Ausführungen in den tieferen Temperaturgebieten eine Konstanz des Wertes k nicht ohne weiteres erwartet werden, da ja unterhalb 200° event. der Einfluß der Capillarität und der örtlichen Festlegung des Wassers vorherrscht. Jedoch blieb zu prüfen, ob nicht zwischen 250 und 600°, wo eine Capillarwirkung nicht mehr in Frage kam und für eine chemische Bindung des Wassers kein Anhaltspunkt vorhanden war, das System dem Gesetze gehorche.

Eine gewisse Schwierigkeit bot hierbei der Umstand, daß der Wert p_0 des reinen Wassers oberhalb der kritischen Taten experi-

¹⁾ Vgl. z. B. A. EUCKEN, Grundriß d. phys. Chemie, Leipzig 1922, S. 168.

²⁾ Vgl. W. NERNST, Theoret. Chem. 8.—10. Aufl., S. 170ff.

mentell nicht feststellbar ist. Es blieb daher nur die Möglichkeit einer rechnerischen Extrapolation.¹⁾ Zu diesem Zweck wurde aus den Werten $t = 374^\circ$, $p = 165530$ mm die Verdampfungswärme Q des Wassers nach der NERNST'schen Näherungsformel:

$$Q(\text{cal}) = 4,57 \cdot T(\text{abs.}) (1,75 \cdot \log T - \log p(\text{mm}) + 6,481)$$

bestimmt und mit Hilfe des so gewonnenen Q und derselben Formel der p_0 -Wert für höhere Temperaturen errechnet. Q war = 18276 cal. Die dann nach (10) erhaltenen k -Werte für die Isobare der S_{100} sind in der Tabelle 3, letzte Spalte, aufgenommen worden. Auch wenn man die sehr hohe Empfindlichkeit dieser Werte gegen Abweichungen vom Gesetz berücksichtigt, ist doch der auftretende Gang sehr beträchtlich. k steigt von dem Wert 2,147 (für 20°) aus rasch an, erreicht bei etwa 150° , wo weiter oben ein annäherndes Verschwinden der Capillarradien konstatiert wurde, ein Maximum von 11,756 und ist bei 450° bereits wieder auf 1,268 gesunken.

Besonders anschaulich werden die Abweichungen vom Experiment, wenn man nicht den Gang von k berücksichtigt, sondern für einen bestimmten Wert von k , z. B. für $k = 3$, die zugehörigen n -Werte ausrechnet und die so berechnete Entwässerungskurve in das experimentell bestimmte Diagramm einträgt. Man erhält auf diese Weise die in Fig. 1 gestrichelt gezeichnete Kurve. Die Zahl 3 wurde gewählt, weil es HÜTTIG²⁾ gelungen war, die Entwässerung der weißen Wolframsäure ebenfalls mit Hilfe dieser Konstanten und Gleichung (10) wiederzugeben und sie auch bei einem Eisenoxydhydrat von SIMON und SCHMIDT³⁾ mit dem Experiment weitgehend übereinstimmende Werte geliefert hatte.

Man sieht, wie bei den Antimonsäuren die empirische Kurve von der berechneten vollkommen abweicht. Unterhalb 200° äußert sich der überwiegende Einfluß von Capillarität und örtlicher Festlegung von Wasser in einer sehr starken Verzögerung der Wasserabgabe. Zwischen 200 und 250° liegt n in der Nähe von 1; in diesem thermodynamisch nicht einfach zu behandelnden Intervall konnte also ohne dieses nicht ohne weiteres Übereinstimmung erwartet werden. Aber auch oberhalb von 250° kann von einer solchen keine Rede sein, obwohl hier für das Bestehen eines osmo-

¹⁾ Über die Berechtigung einer solchen vgl. G. F. HÜTTIG, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem., Bd. 18, H. 1, S. 26.

²⁾ G. F. HÜTTIG, l. c.

³⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, Koll.-Ztschr. 36 (1925), 65.

tischen Systems keine grundsätzlichen Schwierigkeiten vorlagen. Zum Teil mag das auf die bereits beginnende Sauerstoffabgabe und die damit verbundene allmähliche Zerstörung des Antimonpentoxydgitters zurückzuführen sein. Andererseits bestätigen die Abweichungen vom Osmosegesetz die bereits oben diskutierten Vorstellungen, wie Kristallisationserscheinungen, Bildung von Verbindungen und deren Zerfall.

Isobarer Abbau eines unter Druck erhitzten Präparates.

Die Entwässerungskurven der drei bis jetzt abgebauten Säuren hatten übereinstimmend auf die Existenz eines Hydrates $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hingewiesen. Da aber der Kristallisationsprozeß (besonders bei niederen Temperaturen) und die Festlegung der Wassermoleküle noch nicht den Endzustand erreicht zu haben schien, konnte das Existenzgebiet dieses Hydrates infolge Überlagerung durch Capillaritätserscheinungen nicht klar zutage treten. Es galt daher, durch geeignete Beeinflussung des Ausgangsmaterials die Umwandlung des Gels in eine chemische Verbindung zu fördern und die Gelstruktur so weit gehend zu schädigen, daß bei einem erneuten Abbau der Einfluß rein chemischer Affinität sich in einem stark ausgeprägten Existenzgebiet der fraglichen Verbindung äußern mußte. Hierfür kam vor allem eine längere Erhitzung des Gels mit Wasser im Bombenrohr in Frage.

Erhitzen erleichtert den vorhandenen Kristallisationskräften ihre Auswirkung und begünstigt so die Bildung stöchiometrischer Verbindungen. Wenn also das Gel schon während des Abbaus eine gewisse Neigung zur Umlagerung zu erkennen gegeben hatte, so mußte es durch die lange Erhitzung unter gleichzeitiger großer Steigerung des Wasserdampfdruckes in dieser Tendenz bestärkt werden, um so mehr, als auch die Bildungsbedingungen natürlicher Hydrate auf diesen Weg verwiesen. Sollte sich aber der zeitliche Verlauf dieses Vorganges durch die genannten Bedingungen nicht entsprechend beeinflussen lassen, so bedeutet doch der Eingriff, rein kolloidchemisch betrachtet, eine sehr starke irreversible Schwächung des capillaren Bindevermögens.

Da nach TAMMANN die Kristallisationsgeschwindigkeit knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur am größten ist, war eine Erhitzung bei mindestens 200° erforderlich. Auch konnte man annehmen, daß die große Erhöhung des Dampfdruckes in dem geschlossenen Rohr eine gewisse Erhöhung der Temperatur über den

Zerfallspunkt des Hydrates bei 10 mm (200°) kompensieren würde. Deshalb wurde das Gel S_0 mehrere Tage lang mit Wasser im Bombenrohr auf etwa 300° erhitzt. Es resultierte nach der Lufttrocknung ein sprödes, völlig weißes Produkt von der Zusammensetzung $Sb_2O_5 \cdot 2,309H_2O$. Dieses wurde nun auch dem isobaren Abbau im Tensieudiometer bei einem Vergleichsdruck von 10 mm unterworfen. Die Ergebnisse werden durch Tabelle 5 zum Ausdruck gebracht und durch Fig. 4 veranschaulicht.

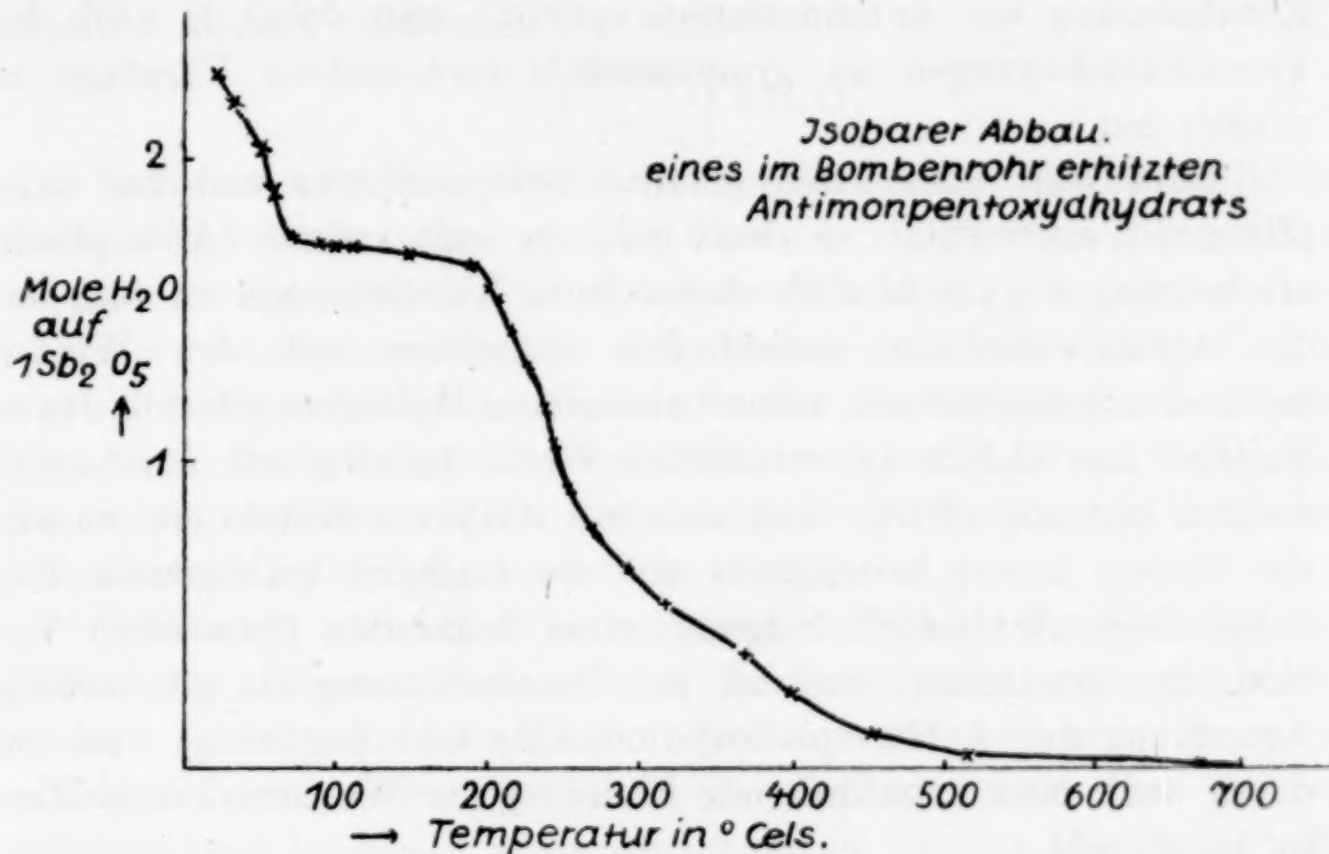


Fig. 4.

Diese Kurve zeigt nun deutlich die Existenz des vorher nur angedeuteten $Sb_2O_5 \cdot 1,66$ -Hydrates.¹⁾ Schwache Effekte sind auch bei einem 2- und 0,5-Hydrat zu erkennen. Noch nicht abgeschlossene Versuche lassen die Existenz eines 2-Hydrates (der Pyrosäure) als nicht ausgeschlossen erscheinen. Auf jeden Fall zeigt sich hier, daß die gittermäßige Festlegung von Antimonpentoxyd und Wasser durch die Druckerhitzung recht beträchtlich gefördert worden ist, und daß die Abbaukurve eines nur leicht modifizierten Gels in bezug auf die Bildung stöchiometrischer Hydrate ganz andere Tendenzen erkennen läßt, als diejenige eines durch starken Eingriff lädierten Produktes, bei dem schon Depolymerisationen, Zerfalls- und Neubildungserscheinungen aufgetreten sein können. Sämtliches Wasser, das über die Formel dieser Verbindungen hinaus gebunden ist, wird viel leichter abgegeben als bei den früheren Abbauten der S_0 , S_{60} .

¹⁾ Über die Röntgenaufnahme dieser Säure werden wir später berichten.

und S_{100} ; ihre eigene Zersetzungskurve aber liegt wesentlich höher als die der seinerzeitigen Produkte gleichen Wassergehaltes. Im unteren Teil der Kurve machen sich auch hier noch die Wasserabgabe verzögernde Kräfte bemerkbar, was durch die Neigung des Kurvenstückes zum Ausdruck kommt. Es scheinen also beim Antimon die Verhältnisse ähnlich zu liegen wie beim Arsen, wo auf diese die Wasserabgabe verzögernde Kräfte zurückzukommen sein wird.

Die obigen Ausführungen zeigen also, daß, wenn man von einer Entwässerung von Antimonsäuren spricht, man dabei je nach den Versuchsbedingungen an grundsätzlich verschiedene Vorgänge zu denken hat.

Entwässert man frisch gefällte Gele isotherm und bei tiefer (Zimmer-)Temperatur, so hat man es mit reinen Adsorptionserscheinungen ganz ähnlich denen beim Kieselsäuregel zu tun, und die Abbauisothermen umschließen zusammen mit den Wiederbewässerungskurven ein scharf umrissenes Hysteresisgebiet¹⁾, dessen einzelne Kurvenäste in reversibler Weise beliebig oft durchlaufen werden können. Wirkt man aber mit stärkeren Mitteln ein, so wird das System immer heterogener und die zunächst vorliegenden Produkte zeigen schließlich Neigung, einer definierten chemischen Verbindung zuzustreben, weil bei der Druckerhitzung die gittermäßige Anordnung der Antimonpentoxydmoleküle sehr begünstigt wird und damit auch eine fortschreitende Fixierung der Wassermoleküle Hand in Hand geht.

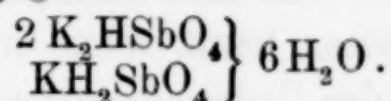
Die bei den Hydraten des Antimonpentoxyds gemachten Feststellungen gestatten noch einen interessanten Ausblick auf das Gebiet der entsprechenden Alkaliverbindungen. Bekanntlich adsorbieren die Antimonpentoxydhydrate sehr stark Alkalien aus deren wäßrigen Lösungen. Nach den Feststellungen von JANDER²⁾ bilden sich dabei (ähnlich wie bei der Adsorption von Wasser) amorphe Systeme, deren Alkaligehalt mit der Konzentration der über dem Bodenkörper stehenden Laugen und mit der Teilchengröße der angewandten Antimonsäuren weitgehend variiert. Mit wachsender Alkalikonzentration aber treten auch hier chemische Verwandtschaftskräfte auf und es lassen sich verschiedene kristallisierte Alkalisalze isolieren. Unter

¹⁾ G. JANDER u. A. SIMON, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 127 (1923), 79.

²⁾ G. JANDER, *Koll.-Ztschr.* 23 (1918), 133 ff.; G. JANDER u. L. BRANDT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 5. In dieser Arbeit haben JANDER u. BRANDT das auf der nächsten Seite angeführte Salz $1,7 K_2O \cdot Sb_2O_5 \cdot 8H_2O$ nicht reproduzieren können.

anderem erhält JANDER¹⁾ aus 14-n. Kalilauge eine bereits von FREMY²⁾ beschriebene Verbindung der Zusammensetzung $1,7 \text{ K}_2\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Nach Sicherstellung des Hydrates $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 1,66 \text{H}_2\text{O}$ ist es sehr wahrscheinlich, daß die genannten Forscher das primäre oder sekundäre Kaliumsalz dieser Säure in Händen gehabt und demselben die Bruttoformel $\text{K}_5\text{Sb}_3\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ zuzuschreiben ist. Sicherlich ist ein Teil des Wassers als Konstitutionswasser zu betrachten, und der fragliche Körper kann dann vielleicht durch eine der folgenden ähnliche Formel wiedergegeben werden



Interessant ist ferner die Feststellung JANDER's¹⁾, daß die kolloide Natur der Antimonsäuren auch in diesen kristallisierten Alkalisalzen erhalten zu bleiben scheint. Zeigt dieselbe doch, wie schwer auch hier die chemische Affinität sich gegen den kolloidalen Hauptcharakter der entstehenden Verbindungen durchsetzen kann. Denn hier sollte doch die starke Dipolarität zwischen K_2O und Sb_2O_5 die Ausbildung stöchiometrisch geordneter Verbindungen im Vergleich zum System $\text{H}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_5$ wesentlich erleichtern.

Überhaupt wirft die Untersuchung auch auf die Stellung der Kolloide im Rahmen der anderen Zustandsformen ein sehr interessantes Licht. Auf Grund der Stellung des Antimons im periodischen System scheinen dabei die Antimonsäuren eine gewisse Mittelstellung innerhalb eines benachbarten Kreises ähnlicher Stoffe einzunehmen, für die am besten der von FREUNDLICH geschaffene Ausdruck „Halbkolloide“ paßt, und deren Systematik offenbar die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre anbahnen. Es handelt sich um die Oxydhydrate des Zirkons³⁾, Niobs⁴⁾, Zinns⁵⁾, Tantals⁶⁾, Wismuts⁷⁾, Wolframs⁸⁾, Tellurs⁹⁾, Molybdäns¹⁰⁾ und Antimons.¹¹⁾

¹⁾ G. JANDER, l. c.

²⁾ FREMY, *Journ. prakt. Chem.* **34** (1845), 295; **45** (1848), 211; vgl. auch KNORRE u. OLSCHESKY, *Ber.* **20** (1887), 3044; DELACROIX, *Journ. Pharm. chim.* [6] **6** (1897), 533.

³⁾ E. WEDEKIND, *Koll.-Ztschr.* **34** (1924), 83.

⁴⁾ Von JANDER in Angriff genommen, vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 247.

⁵⁾ W. MECKLENBURG, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 364; **74** (1912), 207; **84** (1914), 121; A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG u. H. DÖBLING, *Ber.* **59** (1926), 1232.

⁶⁾ G. JANDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 247.

⁷⁾ A. GUTBIER u. BÜNZ, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 162.

⁸⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 44.

⁹⁾ ROSENHEIM u. JANDER, *Koll.-Ztschr.* **22** (1918), 23 ff.

¹⁰⁾ G. F. HÜTTIG u. B. KURRE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **126** (1923), 167.

¹¹⁾ A. SIMON u. H. PÖHLMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 101.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der kolloide Zustand hier nur ein Durchgangsstadium zu stöchiometrischen, kristallisierten Hydraten zu sein scheint, wobei der Ordnungsprozeß, bzw. die Kristallisationsgeschwindigkeit für die schnellere oder langsamere Erreichung des Endzustandes maßgebend sind. Beeinflußt wird dieser Ordnungsvorgang in erster Linie von der Temperatur, dann aber auch von starken Dipolmomenten und Vorordnung. So ist es denn auch verständlich, daß BÖHM¹⁾ bei seinen Untersuchungen über die Hydrate des Eisen- und Aluminiumoxyds wohldefinierte chemische Individuen nur dann fassen kann, wenn er die Fällungen bei hoher Temperatur (100°), wo der Ordnungsprozeß verhältnismäßig groß ist, vornimmt. Weiterhin treten die anfänglich beobachteten Interferenzen seiner Aluminium- und Eisenoxydhydrate um so deutlicher hervor, je länger er seine heißgefällten Oxydhydrate nachher am Rückflußkühler kocht, d. h. wenn er seine Präparate längere Zeit unter den für den Ordnungsprozeß günstigen Bedingungen läßt. Der Wassergehalt seiner so hergestellten Bauxitpräparate nähert sich um so mehr dem theoretischen Wert von 15%, je weiter der Ordnungsprozeß vorgeschritten. Nach den Untersuchungen WILLSTÄTTER's und KRAUT's²⁾ sollte man bei derart starken Eingriffen chemische Reaktion, intramolekulare Anhydrierung und Reaktion der amphoteren Oxydhydrate im Sinne der Salzbildung erwarten. Die BÖHM'schen Ergebnisse geben dafür aber keinen Anhaltspunkt, denn die anfänglichen Interferenzen machen nicht etwa denen neuer Verbindungen Platz, sondern werden im Gegenteil bei solcher Behandlung deutlicher. Das spricht aber gegen die von WILLSTÄTTER und KRAUT für solche Systeme diskutierte große Reaktionsfähigkeit und bestätigt offensichtlich unsere weiter oben entwickelten Ansichten über Hydratbildung.

Daß das Dipolmoment auch eine große Rolle spielt, geht aus der Darstellung des Hydrargillits nach BONSDORF³⁾ und dem künstlichen Goethit nach BÖHM hervor. Hier bedingt die starke Dipolarität zwischen Alkali- und Aluminiumhydroxyd bzw. Eisenhydroxyd eine Erhöhung des Ordnungsbestrebens und damit die Ausbildung stöchiometrischer Verbindungen. Hierher gehört auch das vorher von FREMY und JANDER beschriebene Kaliumantimonat. In diesem

¹⁾ BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 203.

²⁾ WILLSTÄTTER u. KRAUT, *l. c.*, S. 2.

³⁾ BONSDORF, *Pogg. Ann.* **27** (1833), 275, Nr. 2.

Zusammenhang ist auch die Darstellung definierter Hydrate aus ihren kristallisierten Alkalisalzen zu erwähnen, wodurch Vorordnung die Bedingungen zur Ausbildung chemischer Verbindungen gegeben sind und im Gitter des Salzes vielleicht nur ein Austausch von Base und Wasser erfolgt. Über diesen ganzen Fragenkomplex wird A. SIMON an anderer Stelle ausführlicher berichten, besonders auch über die Möglichkeit anhydrischer Verbindungen als stabilen Endzustand der Ordnung.¹⁾ Hingewiesen sei hier noch auf die vergleichende Gegenüberstellung von Antimonpentoxyd- und Arsenpentoxhydraten am Schluß der nächsten Abhandlung.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der Experimente und ihrer Auswertung lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Antimonpentoxhydrat sind ihrem Hauptcharakter nach Kolloide. Die Darstellung von drei sehr reinen Präparaten unter verschiedenen Bedingungen zeigt, daß sich typische a- und b-Säuren und beliebige Zwischenformen gewinnen lassen, deren Wassergehalte mit der Teilchengröße, d. h. den Darstellungsbedingungen weitgehend variabel sind.

2. Auch bei der isobaren Entwässerung behalten die einzelnen Modifikationen sehr lange die durch die Vorgeschichte bedingten Differenzierungen bei. Definierte Hydrate, die einer Ortho-, Pyro- und Metasäure entsprechen, treten dabei nicht auf. Doch läßt die Form der Abbauisobaren, wie auch die Röntgenuntersuchung verschiedener Präparate eine kräftige Neigung zur Ausbildung gittermäßig geordneter Systeme erkennen, die durch Alterung und besonders Temperaturerhöhung begünstigt wird. An einem bei 0° hergestellten Präparat kann bereits bei Zimmertemperatur starke Interferenz festgestellt werden.

3. Das andeutungsweise Auftreten eines bisher nicht beschriebenen Hydrates $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und das Haltmachen der Lufttrocknung knapp oberhalb eines Wassergehaltes von 4 Molen sprechen dafür, daß die definierenden Valenzverhältnisse des genannten Ordnungsprozesses dieselben sind, wie bei den entsprechenden Arsenverbindungen.

¹⁾ A. SIMON u. H. PÖHLMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 101; A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG u. H. DÖBLING, *Ber.* **59** (1926), 1232.

4. Bei einem längere Zeit bei 300° unter hohem Druck erhitzten Präparat läßt sich das Hydrat $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eindeutig herausarbeiten, so daß die Abbaukurve eines so behandelten Gels einen treppenförmigen Absatz bei diesem Wassergehalt aufweist.

5. Bei einer vergleichenden Anwendung des Capillaritäts- und Osmosegesetzes auf die untersuchten Gele wird ein Zusammenhang der beiden Gesetze abgeleitet.

Nachschrift bei der Korrektur:

Die von JANDER u. BRÜLL (*Z. anorg. u. allg. Chem.* **158** (1926), 321 ff.) mitgeteilten Ergebnisse bestätigen vollkommen unsere Befunde über das Hydrat $3\text{H}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Stuttgart, Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1927.

Beiträge zur Kenntnis von Hydrogelen.¹⁾

IV. Mitteilung.

Über Arsenpentoxyhydrate.

Von A. SIMON und E. THALER.

Mit einer Figur im Text.

Vorbemerkungen.

Bei der Untersuchung der Antimonpentoxyhydrate¹⁾ waren verschiedentlich entsprechende Arsenverbindungen vergleichend herangezogen und gewisse interessante Analogien in den maßgebenden Valenzverhältnissen erörtert worden. Diese Tatsachen legten eine methodisch analoge Bearbeitung der Arsensäure nahe.

Die Literatur der Arsensäuren ist nicht sehr umfangreich. Im ganzen sind folgende Hydrate zur Beschreibung gelangt:

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$	KOPP ²⁾ , BUCHOLZ ³⁾ , GEUTHER ⁴⁾ , AUGER ⁵⁾ , JOLY ⁶⁾ , BAUD ⁷⁾ , BALAREW ⁸⁾ , MENZIES und POTTER ⁹⁾ .
$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{H}_3\text{AsO}_4)$	KOPP ²⁾ .
$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7)$	KOPP ²⁾ .
$3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10})$	BAUD ⁷⁾ , AUGER ⁵⁾ , BALAREW ⁸⁾ , MENZIES und POTTER ⁹⁾ .
$2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{H}_6\text{As}_4\text{O}_{13})$	JOLY ⁶⁾ , AUGER ¹⁰⁾ .
$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{HAsO}_3)$	KOPP ²⁾ .

Ähnlich wie bei den Antimonsäuren wurde der Gang der Entwässerung anfangs (vor allem von KOPP) nach dem bei der Phosphorsäure bewährten Schema gedeutet. Bereits AUGER konnte jedoch

¹⁾ Vgl. die vorstehende Mitteilung S. 113.

²⁾ KOPP, *Ann. chim. phys.* (3) **48**, 106; *J. B.* 1856, 385.

³⁾ BUCHOLZ, *Schw.* **39** (1823), 397.

⁴⁾ GEUTHER, *Ann. chim. Pharm. Lieb.* **111** (1859), 159.

⁵⁾ AUGER, *Compt. rend.* **134** (1902), 1059—61.

⁶⁾ JOLY, *Compt. rend.* **100** (1886), 450; **101** (1886), 1262; **102** (1886), 316.

⁷⁾ BAUD, *Compl. rend.* **145**, 322; *Zbl.* **1907**, II, 1215.

⁸⁾ BALAREW, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 73—78; *Zbl.* **1911**, II, 1, 186.

⁹⁾ MENZIES u. POTTER, *Journ. Am. Chem. Soc.* **34** (1912), 1472.

¹⁰⁾ AUGER, *Compt. rend.* **146**, 585—88; *Zbl.* **1908**, I, 2, 1601.

die intermediäre Bildung von Ortho-, Pyro- und Metasäure nicht bestätigen und fand, daß sich zwischen das 4-Hydrat und das Anhydrid nur ein Hydrat von der Formel $2\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ einschob. BAUD dagegen erhielt bei Trocknungsversuchen über Schwefelsäure außerdem noch ein Dihydrat. Daraufhin wiederholte AUGER seine Versuche und fand wiederum nur ein Hydrat, für das er aber diesmal die Zusammensetzung $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ feststellte. 1911 konnte dann BALAREW bestätigen, daß auch unter anderen Entwässerungsbedingungen nur die beiden Verbindungen $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zu fassen waren, was in unabhängigen Versuchen 1913 auch von MENZIES und POTTER gefunden wurde.

Experimentelles.

Kristallisationsversuche.

Da BALAREW bei Kristallisationsversuchen auch bei -16° nur bis zum 4-Hydrat gelangt war, sollte geprüft werden, ob nicht bei weiterer Temperaturerniedrigung doch wasserreichere Hydrate zu erhalten waren.

Die hierzu verwendete Arsensäure wurde von KAHLBAUM bezogen. Da ihre wäßrige Lösung einen geringen weißen Rückstand von sehr feiner Verteilung und auch eine schwache rötliche Trübung zeigte, wurde sie durch Glasfildertiegel abfiltriert, dann bis zu Sirupdicke eingedampft und in einem verschlossenen Gefäß in der Kälte (etwa 0°) mehrmals umkristallisiert. Der letzte Rest der rötlichen Trübung verblieb dabei in der Mutterlauge. Auf diese Weise wurden völlig reine Kristalle der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erhalten, die als Ausgangsmaterial Verwendung finden konnten. Eine Prüfung auf Schwefelsäure, Barium, Chlor und dreiwertiges Arsen fiel negativ aus; ebenso blieb beim Erhitzen von 5 g Substanz in einer Porzellanschale kein schwerflüchtiger Rückstand zurück. Die Arsenbestimmungen wurden meist gravimetrisch, zum Teil auch jodometrisch ausgeführt. Bei einer gewichtsanalytischen Bestimmung verfuhr man nach TREADWELL¹⁾, während man sich zur maßanalytischen Bestimmung der Methode von MOHR²⁾ bediente.

Bei einem ersten Versuch wurde eine bis zum Siedepunkt 130° eingedampfte Lösung der gereinigten Substanz mit einer Kältemischung aus Kohlensäureschnee und Äther bis auf etwa -80°

¹⁾ TREADWELL, Kurz. Lehrbuch d. analyt. Chem. Bd. II (1922), 168.

²⁾ Vgl. LUNGE-BERL, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl. II, 441 ff.

abgekühlt. Sie wurde dabei nur zähflüssiger und erstarrte schließlich zu einem ziemlich beständigen, klaren Glas, das erst beim allmählichen Wiedererwärmen schneeweiße, kugelig aggregierte Knöllchen ausschied. Dieselben entstanden besonders beim Kratzen mit einem Glasstab an der Wandung und breiteten sich allmählich über den ganzen Gefäßinhalt hin aus. Bei der hohen Viscosität desselben war es aber nicht möglich, den Körper in einer für die Analyse genügend reinen Form zu isolieren, aller Wahrscheinlichkeit nach stellte er auch kein Hydrat dar, sondern verdankte seine Entstehung nur dem allmählichen Gefrieren der Lösung. Bei einem zweiten Versuch wurden nun vier verschieden konzentrierte Arsensäurelösungen bei -20 bis -30°C zur Kristallisation gestellt.

Sie sind im folgenden unterschieden als A_{110} , A_{120} , A_{130} und A_{140} , wobei der Index die Temperatur angibt, bis zu welcher bei der Herstellung eingedampft wurde. Sie wurden in 3 cm weite Reagenzgläser mit ebenem Boden gebracht und durch Korkverschlüsse vor dem Zudringen feuchter Luft geschützt. Die Gläser konnten mit Hilfe von Fäden, die an den Korken befestigt waren, in ein DEWAR'sches Gefäß eingehängt werden, das eine öfters erneuerte Kältemischung aus Schnee und konz. Salpetersäure enthielt. Es war oben durch eine Korkscheibe fast verschlossen. Ferner war dafür Sorge getragen, daß beim Erneuern der Kältemischungen die Substanz keine Erwärmung oder Durchmischung erfuhr.

Von den so behandelten Lösungen waren A_{110} und A_{140} auch bei 8 tägigem Verweilen bei -20 bis -30° nur zähflüssiger geworden, zeigten sonst aber keine Veränderungen.

Bei A_{120} war bereits nach 2 Tagen eine eben feststellbare Trennung in zwei Schichten, eine kleine Oberschicht und eine etwa 4 mal so große Unterschicht eingetreten, die sich aber nur optisch etwas unterschieden. Die untere war nämlich leicht opak und machte auch einen etwas dickflüssigeren Eindruck. Diese Erscheinung wurde bei den Arsensäuren mehrmals beobachtet und stellt wohl eine Trennung nach dem spezifischen Gewicht dar, die als Vorstufe der Kristallisation aufzufassen ist. Sie erinnert an die sogenannten kristallinen Flüssigkeiten wie Paraazooxylanisol, die flüssigen Kristalle von FRIEDRICH und die Versuche von RINNE bei einigen geschmolzenen Kristallen, welche trotz ihres flüssigen Zustandes eine regelmäßige Anordnung der Teilchen besitzen. Im speziellen Fall war allerdings auch nach 8 Tagen keine Kristallisation zu erreichen.

Die A_{130} war in zwei Anteilen in die Kältemischung gestellt worden. Dabei verhielt sich der erste genau wie A_{120} , der andere aber war schon nach 2 Tagen größtenteils zu einer ziemlich klaren Kristallmasse erstarrt, über welcher eine kleinere Schicht dünnflüssiger Mutterlauge stand. Die von einem Punkt des Bodens ausgehende strahlige Anordnung und das unterschiedliche Verhalten gegenüber dem sonst gleichen ersten Anteil weisen darauf hin, daß die Abscheidung der Wirkung eines zufällig vorhandenen Keimes zu verdanken war.

Die Mutterlauge wurde abgegossen und von der zurückbleibenden Kristallmasse eine Probe (2,170 g) in ein Wägegglas eingewogen. Nach dem Lösen zu 250 cm³ wurden je 25 cm³ analysiert. Es ergaben sich dabei folgende Arsengehalte:

1. 0,0916 g,
2. 0,0908 g.

Im Mittel entsprechen diese Werte einem Hydrat der Zusammensetzung $As_2O_5 \cdot 7,038 H_2O$, das bisher in der Literatur nicht beschrieben ist.

Formuliert man dasselbe als Säure H_7AsO_6 , so erkennt man, daß hier höchstwahrscheinlich eine für die Chemie der komplexen Säuren sehr interessante Verbindung aufgetreten ist.

Die Existenz der recht beständigen 12-Molybdän-Phosphorsäuren und 12-Molybdän-Arsensäuren sowie ihrer analytisch wichtigen Ammoniumsalze und anderer analoger Verbindungen hatten schon lange die Annahme von Stammsäuren $H_7[PO_6]$ und $H_7[AsO_6]$ nahe gelegt, ohne daß es gelungen wäre, dieselben direkt zu fassen.

Dagegen hatte die Möglichkeit, solche Verbindungen ohne Änderung der Phosphor- oder Arsenvalenz durch einfache Wasseraddition aus den niedrigeren Hydraten H_3PO_4 und H_3AsO_4 abzuleiten und die Wärmeentwicklung beim Lösen der letzteren in Wasser sehr für eine Existenz höherer Hydrate gesprochen.

Ferner konnte A. ROSENHEIM¹⁾ mit Hilfe der Leitfähigkeit der Neutralisierungszahl und der Guanidiniumsalze nachweisen, daß dem Ammoniumphosphormolybdat und der entsprechenden Arsenverbindung nicht 3-basische, sondern 7-basische Säuren der Zusammensetzung $[P(Mo_2O_7)_6]H_7$ bzw. $[As(Mo_2O_7)_6]H_7$ zugrunde liegen müssen. Wenn es nun hier sehr wahrscheinlich gelungen ist, die einfache Stammverbindung der genannten Heteropolysäuren direkt zu erhalten, so bedeutet diese Tatsache einen wertvollen Anhaltspunkt für das Be-

¹⁾ Vgl. K. A. HOFMANN, Lehrbuch der anorg. Chem., 2. Aufl. (1919), 582 ff.

streben der anorganischen Strukturlehre, die Polysäuren überhaupt auf die Hydrate der Stammsäuren zurückzuführen, indem die Sauerstoffatome der letzteren mehr oder minder vollständig durch Säurereste ersetzt gedacht werden.

Isobarer Abbau des Arsenpentoxyd-4-Hydrats.

Um nun noch eventuell Hydrate mit niederem Wassergehalt als 4 Mole festzustellen, wurde das 4-Hydrat dem isobaren Abbau bei 10 mm Vergleichsdruck unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Fig. 1 niedergelegt.

Tabelle 1.

Diss.-Temp. in °C	Diss.-Druck in mm Hg	Mole Wasser auf 1 Sb ₂ O ₅	Diss.-Temp. in °C	Diss.-Druck in mm Hg	Mole Wasser auf 1 Sb ₂ O ₅
Vor dem Abbau:		4,042	Vor dem Abbau:		
50,0	11	3,956	50	11,5	1,859
50	11	3,871	50	11,3	1,772
50	11,7	3,781	50	9,5 ¹⁾	1,609
50	11	3,696	50	1,9 ¹⁾	1,684
50	12,7	3,599	70	2,1 ¹⁾	1,683
50	11,4	3,510	100	2,4	1,680
50	11,9	3,418	120	13,7	1,573
50	11,1	3,333	120	10,2	1,480
50	10,4	3,252	120	13,0	1,361
50	12	3,160	120	12,1	1,250
50	11,6	3,071	120	14,0	1,122
50	11,1	2,985	120	16,9	0,967
50	13	2,884	120	10,6	0,870
50	12	2,792	120	10,6	0,773
50	11,8	2,701	120	8,5	0,695
50	12,4	2,605	125	10,3	0,600
50	12,3	2,510	125	15,0	0,460
50	11,7	2,420	130	15,2	0,324
50	12,1	2,327	135	13,4	0,200
50	12,5	2,230	195	9,8	0,110
50	12,3	2,135	365	9,1	0,028
50	12,3	2,04	450	3,1	—
50	12	1,947			

Das Abbaudiagramm der Arsenpentoxyhydrate zeigt einen ausgesprochen treppenförmigen Verlauf. Die Verbindung $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gleich $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,666\dots\text{H}_2\text{O}$ ist durch ein gut ausgeprägtes Existenzgebiet charakterisiert und auch in bezug auf ihre Zusammensetzung exakt bestätigt.

¹⁾ Hier wurde nicht abgepumpt.

Der anfänglich vorliegende Bodenkörper schmilzt bei 36° zu einer klaren Flüssigkeit zusammen u. läßt gleichzeitig einen weißen Niederschlag ausfallen, der das Hydrat $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 1,67\text{H}_2\text{O}$ darstellt. Bei 50° übersteigt der Dampfdruck der darüber stehenden Lösung den Vergleichsdruck von 10 mm. Mit dieser Tension kann dann

die gesamte Flüssigkeit isotherm eingedampft werden, wobei sie dauernd weitere Mengen des genannten Hydrates zur Ausscheidung bringt.

Letzteres zerfällt dann erst bei 120° weiter in Arsenpentoxyd und Wasser, ohne daß sich noch ein wasserärmeres Hydrat bilden würde. Dieser Zerfall geht außerordentlich langsam vor sich; es dauert etwa 5–10 Stunden, bis 1 mm Wasserdampf abgegeben ist. Gegen Schluß der Entwässerung ist starke Temperaturerhöhung erforderlich; doch ist es leichtmöglich, wasserfreies Arsenpentoxyd herzustellen, ohne daß — wie beim Antimonpentoxyd — bereits Sauerstoff abgegeben wird.

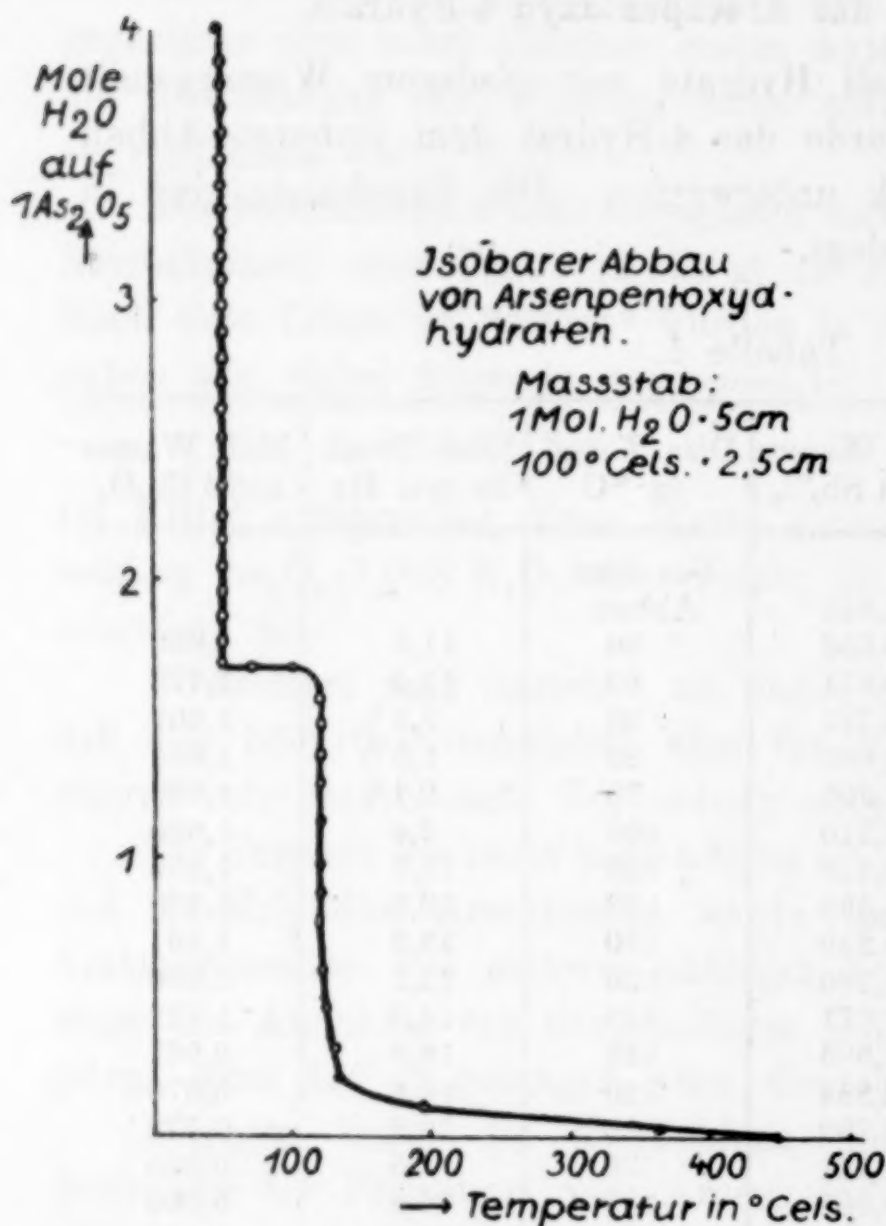


Fig. 1.

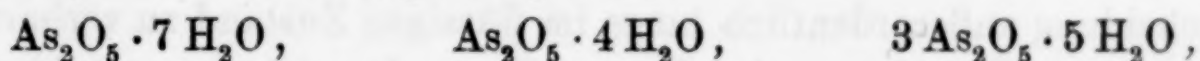
Die außergewöhnlich kleine Zerfallsgeschwindigkeit auch oberhalb eines Wassergehaltes von etwa $0,5\text{H}_2\text{O}$ ist einigermaßen auffällig, da doch das Diagramm hier keine Anhaltspunkte für verzögernde Faktoren erkennen läßt. MENZIES und POTTER¹⁾ schreiben auf Grund ihrer Entwässerungsversuche, daß das Wasser des Hydrates $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nicht als Oberflächenfeuchtigkeit vorhanden und auch nicht in Hohlräumen enthalten, weiterhin aber auch kein Hydra-

¹⁾ ALON W. MENZIES u. PAUL D. POTTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 34 (1912), 1470.

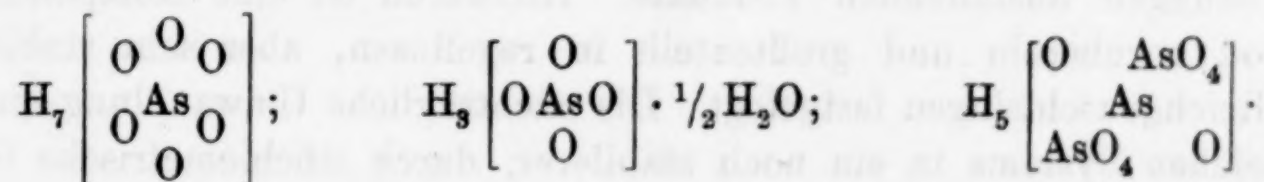
tations- oder Kristallisationswasser darstelle, sondern wohl in fester Lösung oder sonstwie im Innern der Körner befindlich sei, aus denen es entweiche.

Der Verlauf unserer Kurve (Fig. 1) zeigt aber deutlich, daß, wenigstens oberhalb eines Wassergehaltes von 0,5 Molen, weder feste Lösungen noch Mischkristalle vorliegen können, sondern es sich hier um den einfachen Zerfall einer chemischen Verbindung handelt. Das starke Ausbiegen der Kurve unterhalb des genannten Wassergehaltes läßt allerdings die Annahme fester Lösungen zu, doch glauben wir, daß es sich um ähnliche Erscheinungen handelt, wie sie von SIMON u. SCHMIDT¹⁾ bei den Chromoxyden¹⁾, von LINCK u. JUNG²⁾ bei dem System $\text{CaSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ und von HÜTTIG³⁾ beim Pyrit, gelbe Wolframsäure usw. beobachtet wurden, und die im gleichen Sinne zu deuten sind.

Im ganzen traten also bei der vorliegenden Untersuchung nur drei Hydrate des Arsenpentoxyds auf:



von denen das erste bisher nicht bekannt war. Diese auf Grund stöchiometrischer Erwägungen nicht ohne weiteres zu erwartenden Verbindungen sind recht wohl erklärlich, wenn man ihre vermutliche Struktur ins Auge faßt und sie wie folgt formuliert:



Die erste Säure weist dann den höchsten Grad von Sauerstoffbeladung auf und stellt die nur bei tiefer Temperatur beständige Stammverbindung verschiedener Heteropolysäuren dar.

Die zweite Säure ist besonders in wäßriger Lösung vorhanden und liefert das Arsenation AsO_4''' . Die dritte Säure ist eine von der zweiten abgeleitete Isopolysäure und vorerst das einzige bekannte Entwässerungszwischenglied zwischen dem 4-Hydrat und dem Anhydrid.

Man sieht also, wie sehr auch bei den Arsensäuren im Sinne A. WERNER's die Valenzkraft besonders durch räumliche Verhält-

¹⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 191.

²⁾ LINCK u. JUNG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **137** (1924), 407 u. H. JUNG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **143** (1925), 231.

³⁾ G. F. HÜTTIG u. SÜRMANN, *Z. angew. Chem.* **39** (1926), 759; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 44.

nisse in solche Bahnen gelenkt wird, daß im Endzustand möglichst lückenfreie molekulare Gebilde entstehen.

Von Interesse ist noch eine vergleichende Gegenüberstellung der Verhältnisse beim Arsen und Antimon, besonders hinsichtlich der Bildungsmöglichkeiten der Hydrate $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Wie schon früher angedeutet¹⁾, sind die bestimmenden Valenzverhältnisse in beiden Systemen offenbar dieselben, dagegen ist die jeweilige Zustandsform in beiden Fällen eine andere, wodurch vor allem eine sehr verschiedene Beweglichkeit der Komponenten bedingt ist.

Arsenpentoxyd ist in Wasser sehr leicht löslich. Wenn es die sonstigen Versuchsbedingungen zulassen, ist also der Widerstand gegen eine geordnete Zusammenlagerung der Moleküle nach stöchiometrischen Verhältnissen ein sehr geringer. Und doch scheint es eine typische Eigenschaft der Arsensäuren zu sein, vor einer Kristallabscheidung außerordentlich lange im flüssigen Zustand zu verharren, wobei eine Vorordnung in diesem Zustande nicht ausgeschlossen erscheint.

Beim Antimonpentoxyd jedoch ist ausschlaggebend seine Schwerlöslichkeit in Wasser und der kolloide Zustand der aus wäßrigen Lösungen ausfallenden Produkte. Hierdurch ist eine Komponente von vornherein und größtenteils in regellosen, aber sehr stabilen Gleichgewichtslagen festgelegt. Die nachträgliche Umwandlung eines solchen Systems in ein noch stabileres, durch stöchiometrische Gesetze und gittermäßigen Aufbau beherrschtes kann naturgemäß in dem vorliegenden hochviscosen Medien nur recht langsam erfolgen.

So ist es wohl auch zu erklären, daß beim Arsen das Hydrat $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ so leicht und definiert zu erhalten ist, beim Antimon aber die entsprechende Verbindung nur allmählich durch langsame gittermäßige Festlegung einer immer größeren Anzahl von Molekülen sich bildet.

Zusammenfassung.

1. Bei der Untersuchung der Arsenpentoxydhydrate können auf Grund von Kristallisations- und Abbauversuchen nur die Hydrate

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $3 \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden.

¹⁾ Siehe die vorstehende Abhandlung S. 113.

2. Das erste Hydrat ist in der Literatur bisher nicht beschrieben und stellt wohl, in der Form H_7AsO_6 geschrieben, die Stammverbindung verschiedener Heteropolysäuren des Arsens dar.

3. Das Abbaudiagramm des 4-Hydrates läßt außer der Existenz der Verbindung $3As_2O_5 \cdot 5H_2O$ keine weiteren erkennen, d. h. daß außer dem 1,67-Hydrat keine weiteren Verbindungen mit einem niederen Wassergehalt als 4 Mole auf 1 As_2O_5 bestehen.

4. Unterhalb von 0,5 Mol Wasser auf 1 As_2O_5 treten auch in diesem Diagramm die wiederholt beobachteten, die Entwässerung verzögernden Kräfte auf.

Stuttgart, Mitteilungen aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1927.

Über die Festigkeit von gepreßten Metallpulvern beim Erhitzen.

VON BERNWARD GARRE.

Mit 1 Figur im Text.

Beim Erhitzen von Metallpulvern tritt bei einer bestimmten Temperatur Rekristallisation ein, das Pulver backt zusammen.

Preßt man Pillen aus Metallpulvern, so muß die Festigkeit dieser Pillen bei Beginn der inneren Diffusion erheblich ansteigen. Durch Bestimmung des Anwachsens der Festigkeit mit der Temperatur kann man sich einen Überblick verschaffen über die Intensität des Zusammenbackens von Metallpulvern beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt.

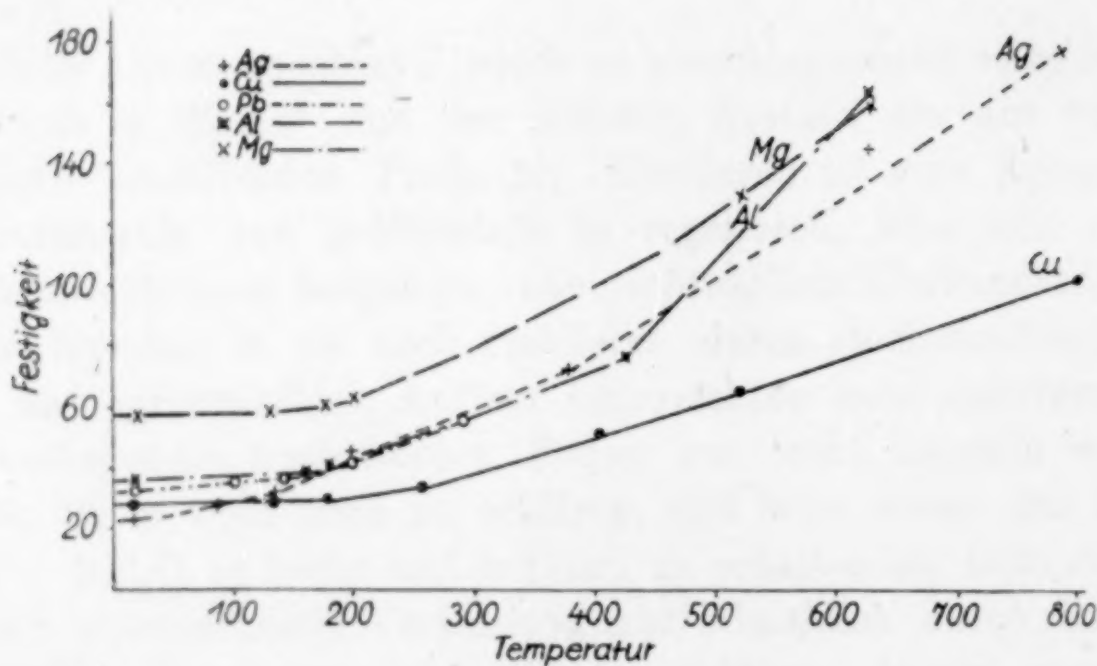


Fig. 1.

Bei den folgenden Versuchen wurden kleine Mengen Metallpulver (größtenteils 1 g) unter einem Druck von 1000 kg zu Pillen von einem Zentimeter Durchmesser gepreßt. Diese Pillen wurden bei verschiedenen Temperaturen 30 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Pillen in einer kleinen Druckpresse geprüft. Die Pille lag in der Presse auf einer glatten Eisenfläche. Von oben wurde ein Stahlkeil [Winkel an der Schneide = 45°] mit der scharfen Schneide auf die Pille gedrückt, bis sie zerbrach.

Silber.		Kupfer.		Blei.	
1 g Substanz, 6 mm Pillenhöhe.		1 g Substanz, 2,4 mm Pillenhöhe.		5 g Substanz, 5,1 mm Pillenhöhe.	
Temperatur in Grad	Festigkeit in kg	Temperatur in Grad	Festigkeit in kg	Temperatur in Grad	Festigkeit in kg
nicht erhitzt	22,0	nicht erhitzt	28,0	nicht erhitzt	32,5
88	28,5	130	28,5	100	35,0
130	31,0	180	29,0	155	36,0
200	45,0	250	33,8	200	42,5
370	75,0	400	47,5	290	56,8
630	142,5	520	64,8		
780	175,0	850	131,5		

Aluminium.		Magnesium.	
1 g Substanz, 5,2 mm Pillenhöhe.		1 g Substanz, 8,3 mm Pillenhöhe.	
Temperatur in Grad	Festigkeit in kg	Temperatur in Grad	Festigkeit in kg
nicht erhitzt	35,0	nicht erhitzt	56,5
160	38,0	130	58,8
180	—	180	59,0
425	75,0	200	62,5
635	165,0	520	130,0
		635	160,0

Die Festigkeit aller hier untersuchten Metalle steigt bis etwa 150° nur sehr wenig an. Beim Erhitzen über 200° wächst die Festigkeit ganz erheblich. Diese Temperaturen des Festigkeitsanstieges stehen in Übereinstimmung mit den Temperaturen, die TAMMANN und MANSURI¹⁾ für das Stehenbleiben eines im Metallpulver mit gleichmäßiger Kraft sich bewegendem Rührers finden. Die ganz bedeutend höher liegenden Temperaturen, die SAUERWALD durch Messen der Kornvergrößerung in gepreßten Pulvern fand²⁾, sind durch keine besondere Festigkeitszunahme gekennzeichnet.

Silber nimmt beim Erhitzen am stärksten an Festigkeit zu. Bemerkenswerterweise erreichen Pillen aus Magnesium- und Aluminiumpulver eine sehr hohe Festigkeit, obgleich sie mit verhältnismäßig dicken Oxydschichten behaftet sind. Ein Grund der verhältnismäßig geringen Festigkeit des Kupfers ist der, daß Kupfer nicht als so feines Pulver wie die übrigen Metalle zur Verfügung stand.

Da die Reaktionsfähigkeit der Metalle beim Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes bedingt ist durch ihre innere Diffusion, so muß bei Bildung einer Verbindung die Festigkeit der Pillen aus einem Gemenge der beiden Komponenten bei der Reaktionstemperatur stark ansteigen. Auf diese Weise läßt sich insbesondere die Bildung

¹⁾ TAMMANN u. MANSURI, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 126 (1923), 119.

²⁾ SAUERWALD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 122.

von Verbindungen nachweisen, die beim Schmelzpunkt zerfallen. Die genaue Zusammensetzung des erhitzten Gemenges der die Verbindung bildenden Komponenten zeigt höhere Festigkeit als ein Gemenge, das die eine Komponente im Überschuß enthält.

Eine Pille eines Pulvergemenges der eutektischen Zusammensetzung zeigt beim Erhitzen wenig unterhalb der eutektischen Temperatur eine höhere Festigkeit als die über- oder untereutektischen Gemenge, die auf dieselbe Temperatur erhitzt sind. Bereits im festen Zustande tritt also, auch wenn sich keine Mischkristalle oder Verbindungen bilden, innere Diffusion ein.

Danzig-Langfuhr, *Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Januar 1927.

Über das Octahydrat des Magnesiumsulfats.

Von A. BENRATH und W. SCHRÖDER.

Mit 3 Figuren im Text.

Gelegentlich einer Untersuchung des Systems $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$, die demnächst im Druck erscheinen wird, hatten wir uns mit den Angaben SH. TAKEGAMIS¹⁾ über ein Octahydrat des Magnesiumsulfats auseinanderzusetzen. Die Versuche TAKEGAMIS scheinen mit so großer Sorgfalt durchgeführt worden zu sein, daß man an der Richtigkeit der Ergebnisse kaum zweifeln kann. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, sie zu reproduzieren.

TAKEGAMI hält das Octahydrat für das bei 25° stabile Salz. Um es zu erhalten, löst er das Gemisch der Sulfate des Magnesiums und des Natriums in der Hitze auf und rührt dann die Flüssigkeiten lange Zeit, bei 25° und bei 30°, bis er das Gleichgewicht erreicht zu haben glaubt. Daß die früheren Forscher nur das Heptahydrat gefunden haben, erklärt er mit der Annahme, daß bei ihren Versuchen das Gleichgewicht noch nicht erreicht worden sei. Wenn das Octahydrat bei 30° stabil ist, so müßte es wahrscheinlich bei tieferen Temperaturen noch leichter zu erhalten sein. Wir haben deshalb bei 15° und bei 25° gearbeitet. Es wurde jedesmal acht Tage lang gerührt. Die Temperatur der elektrisch geheizten Thermostaten schwankte um höchstens $\pm 0,05^\circ$. Auch der Regulator wird mit Lichtstrom betrieben, was durch die in Fig. 1 skizzierte Vorrichtung ermöglicht wird.

Der Strom durchfließt von *a* nach *b* so lange das Quecksilber, bis bei der Abkühlung die flache Kuppe (I) bei *c* abreißt, und sich in den beiden Röhren zwei mehrere Millimeter voneinander ent-

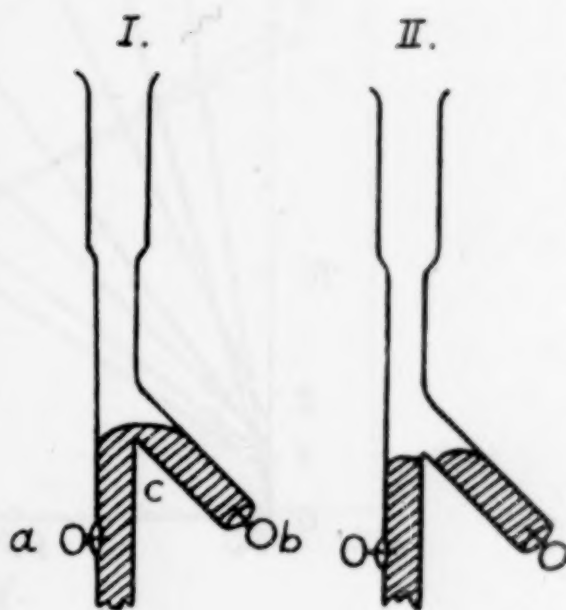


Fig. 1.

¹⁾ *Mem. Coll. of Sci. Kyoto* 4 (1921), 317; 5 (1922), 191.

fernte Kuppen (II) so rasch ausbilden, daß kein Lichtbogen auftritt, besonders wenn das Quecksilber mit etwas Wasser bedeckt ist.

Acht Tage lang dauerndes Rühren lieferte bei wechselnden Konzentrationen nur das Heptahydrat. Daher scheint es uns unwahrscheinlich zu sein, daß das Octahydrat sich als stabiles Salz im Laufe der Zeit aus dem Heptahydrat bilde. Wahrscheinlicher ist es, daß das Octahydrat sich metastabil aus der übersättigten Lösung abscheidet. Deshalb haben wir einige Versuche so angestellt, daß

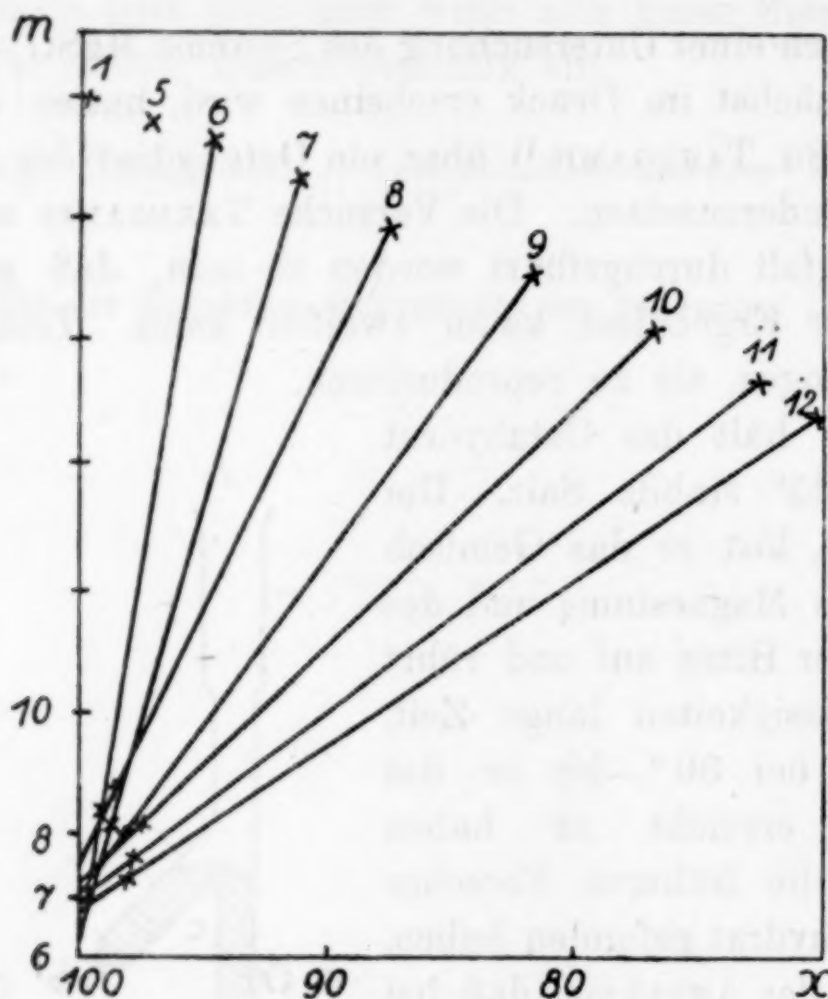


Fig. 2. 15°.

wir die Salze bei höheren Temperaturen völlig auflösten, die Lösung 4 Stunden bei 40° hielten und dann erst in die Thermostaten brachten. Auch in diesem Fall bildete sich nur das Heptahydrat. Deshalb sind wir geneigt, dieses für stabil, das Octahydrat für metastabil zu halten. Es ist denkbar, daß das Laboratorium des Herrn TAKEGAMI mit metastabilem Salz infiziert ist, so daß dieses sich aus den übersättigten Lösungen, die er durchweg verwendet hat, immer wieder bildet. Eigenartig ist es allerdings, daß die Löslichkeitskurve, die Herr TAKEGAMI gefunden hat, mit der von uns festgestellten völlig übereinstimmt, obwohl wir zweifellos das Heptahydrat als Bodenkörper hatten, während Herr TAKEGAMI das Octahydrat bestimmt zu haben glaubt.

Als graphische Darstellung in Figg. 2 und 3 haben auch wir die im Anschluß an JAENECKE von TAKEGAMI gegebene gewählt. Als Abszissen sind die Molprocente der wasserfreien Salze, als Ordinaten die Anzahl der Wassermole, die einem Mol des festen Salzes entsprechen, aufgetragen. In den Tabellen bedeuten: x die Molprocente MgSO_4 , m die zugehörige Anzahl Wassermole. Bei den mit Sternchen versehenen Versuchen ist der Bodenkörper aus der bei höherer Temperatur hergestellten klaren Lösung auskristallisiert. Sämtliche Werte sind das Mittel aus zwei Parallelbestimmungen.

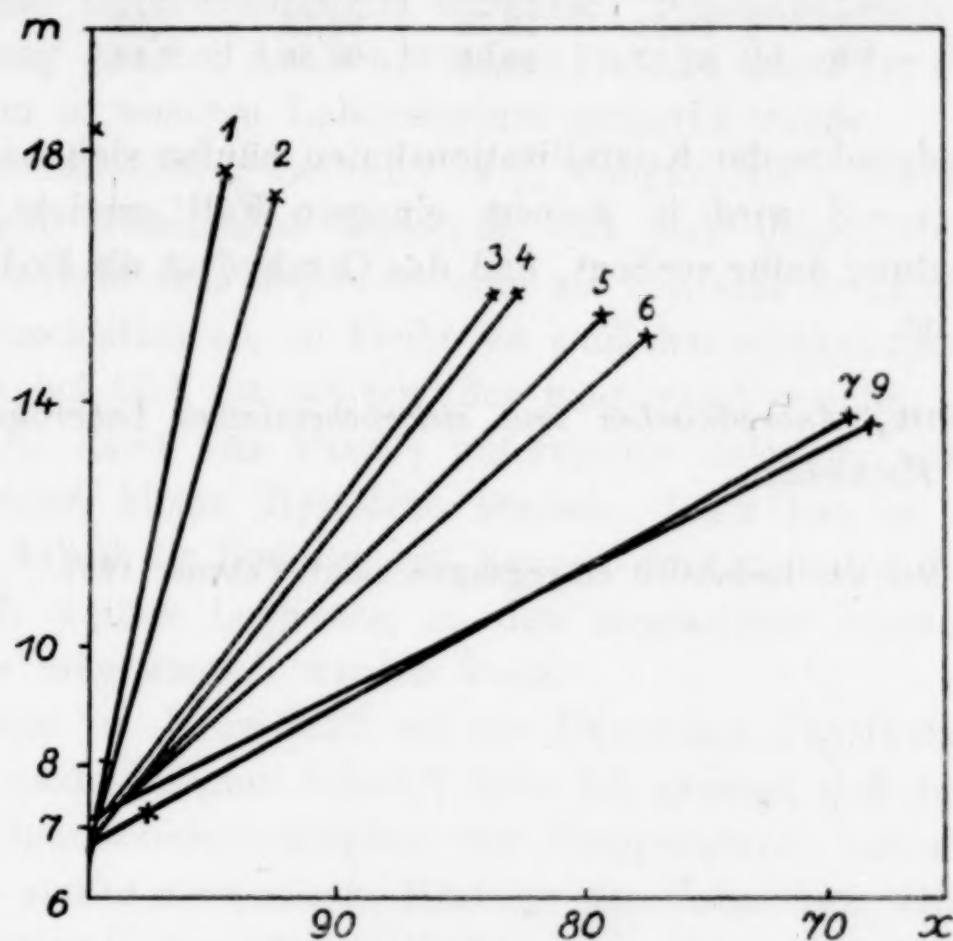


Fig. 3. 25°.

Tabelle 1.
Temperatur 15°.

Nr.	Lösung		Rückstand	
	x	m	x	m
1	100	20,03	—	—
* 2	99,53	19,97	—	—
3	99,12	19,91	—	—
* 4	98,62	19,80	—	—
5	97,51	19,63	—	—
* 6	94,48	19,22	99,42	8,23
7	91,42	18,58	99,09	8,13
* 8	87,63	17,78	99,06	8,64
9	81,96	17,06	98,62	7,85
* 10	76,94	16,12	97,76	8,12
11	72,97	15,28	98,13	7,62
* 12	69,98	14,63	98,37	7,21

Tabelle 2.
Temperatur 25°.

Nr.	Lösung		Rückstand	
	x	m	x	m
1	94,88	17,61	99,21	7,98
2	92,59	17,34	99,53	7,25
* 3	88,82	15,88	98,89	7,57
4	82,69	15,87	97,86	7,79
5	79,31	15,50	98,53	7,45
* 6	77,71	15,12	98,82	7,53
* 7	69,30	13,99	97,58	7,30
8	68,35	13,79	98,55	7,69
* 9	67,17	13,85	98,06	7,46

Die Endpunkte der Kristallisationslinien häufen sich bei $m = 7$. Der Wert $m = 8$ wird in keinem einzigen Fall erreicht, so daß keine Andeutung dafür vorliegt, daß das Octahydrat als Bodenkörper vorhanden ist.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1927.

Magnetismus und Kristallstruktur bei Manganaluminiumkupfer.

Von FR. HEUSLER.

Die kürzlich von G. TAMMANN und meinem Sohne¹⁾ veröffentlichte Abhandlung über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen, veranlaßt mich auf eine Beobachtung gleicher Art hinzuweisen, welche schon vor einer Reihe von Jahren in meinem Laboratorium gemacht wurde.

Die schmiedbare, aus rund 14% Mangan, 10% Aluminium und 76% Kupfer bestehende Legierung läßt sich bekanntlich in drei Zustände überführen. Schreckt man sie rotwarm in kaltem Wasser oder in Quecksilber ab, so bleibt sie zunächst unmagnetisch. Altert man dann bei 80°, so entsteht der magnetisch weiche, zuerst von ASTEROTH²⁾, dann von TAKE³⁾ untersuchte Zustand, welcher eine verschwindend kleine Hysterese besitzt. TAKE hat in einer umfassenden Arbeit die Bedingungen kennen gelehrt, unter denen diese magnetisch weiche Legierung in den magnetisch harten Zustand quantitativ umgewandelt werden kann.

In einer im Jahre 1912 bei der Deutschen Physikalischen Gesellschaft niedergelegten Arbeit⁴⁾ habe ich gezeigt, daß die Alterung dieses Manganaluminiumkupfers bei Temperaturen unterhalb 260° auch eine starke mechanische Härtung zur Folge hat. Gleichzeitige mikroskopische Untersuchungen haben nun ergeben, daß diese Härtung von einer tiefgreifenden Änderung des Kristallgefüges begleitet wird. An Stelle der homogenen festen Lösung (eine Kristallart) entstehen nämlich bei der Härtung zwei Kristallarten. Dagegen hat sich die bemerkenswerte Tatsache feststellen lassen, daß die Umwandlung der durch Abschrecken erhaltenen unmagnetischen Modifikation in die magnetisch weiche Modifikation, wie sie durch Altern bei 80° erzielt wird, ohne Änderung des Gefüges verläuft. Hier liegt also ein wichtiges Analogon zu dem von G. TAMMANN und OTTO HEUSLER beigebrachten Beobachtungsmaterial vor.

¹⁾ G. TAMMANN u. OTTO HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 349.

²⁾ ASTEROTH, *Verh. Deutsch. Physik. Ges.* 1908, S. 21.

³⁾ E. TAKE, *Abhandl. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl.* N. F. 8, Nr. 2 (1911).

⁴⁾ Veröffentlicht *Z. f. Physik* 10 (1922), 403.

Der genannte Härtungsvorgang ist von einer beträchtlichen Verringerung des elektrischen Widerstandes begleitet. Daß man ihn als Polymerisationsvorgang anzusehen hat, haben bereits F. RICHARZ¹⁾ und E. TAKE²⁾ ausgesprochen. Indem ich auf die von dem letzteren gegebene Literaturzusammenstellung²⁾ verweise, bemerke ich, daß ich seit langer Zeit über den Vorgang des Abschreckens und der Alterung der Legierung bei 80° mir die folgende Anschauung gebildet habe.

Bei Rotglut sind die Aluminiumatome einerseits und die Mangan- und Kupferatome andererseits vollkommen dissoziiert. Dieser Zustand bleibt (was bei anderem magnetischen Material bekanntlich noch nicht gelungen ist) im vorliegenden Fall beim Abschrecken zunächst erhalten, die unmagnetische Modifikation, welche so entsteht, ist noch völlig dissoziiert. Altert man nun bei 80°, so erfolgt chemische Bindung von Mangan- und Kupferatomen an Aluminium (wobei zu bemerken ist, daß die Legierung mit nur 10% Aluminium nicht genügend Aluminium enthält, um alle Mangan- und Kupferatome zu binden), ohne daß das Kristallgefüge sich ändert. Auf dem Eintreten dieser chemischen Bindung beruht das Auftreten des Ferromagnetismus.

Wie man sieht, entspricht diese Auffassung völlig derjenigen von TAMMANN und OTTO HEUSLER und ich habe deshalb geglaubt, meine Beobachtungen im gegenwärtigen Augenblick bekannt geben zu sollen.

Als besonders charakteristisch verdient wohl noch hervorgehoben zu werden, daß Legierungen, welche wie die obige etwa 14% Mangan, aber neben 80 und mehr % Kupfer nur etwa 5% Aluminium und weniger enthalten, durch keinerlei Alterung ferromagnetische Eigenschaften annehmen können. In diesem Fall bleiben, im Sinne von TAMMANN und OTTO HEUSLER, die Aluminium-, Mangan- und Kupferatome dauernd vollkommen dissoziiert.

¹⁾ F. RICHARZ, Verh. Deutsch. Physik. Ges. 1908, S. 29; *Z. anorg. Chem.* 61 (1908), 269.

²⁾ E. TAKE, *Transact. of the Faraday Soc.* 8, Teil 1; *Physikal. Ztschr.* 13 (1912), 897.

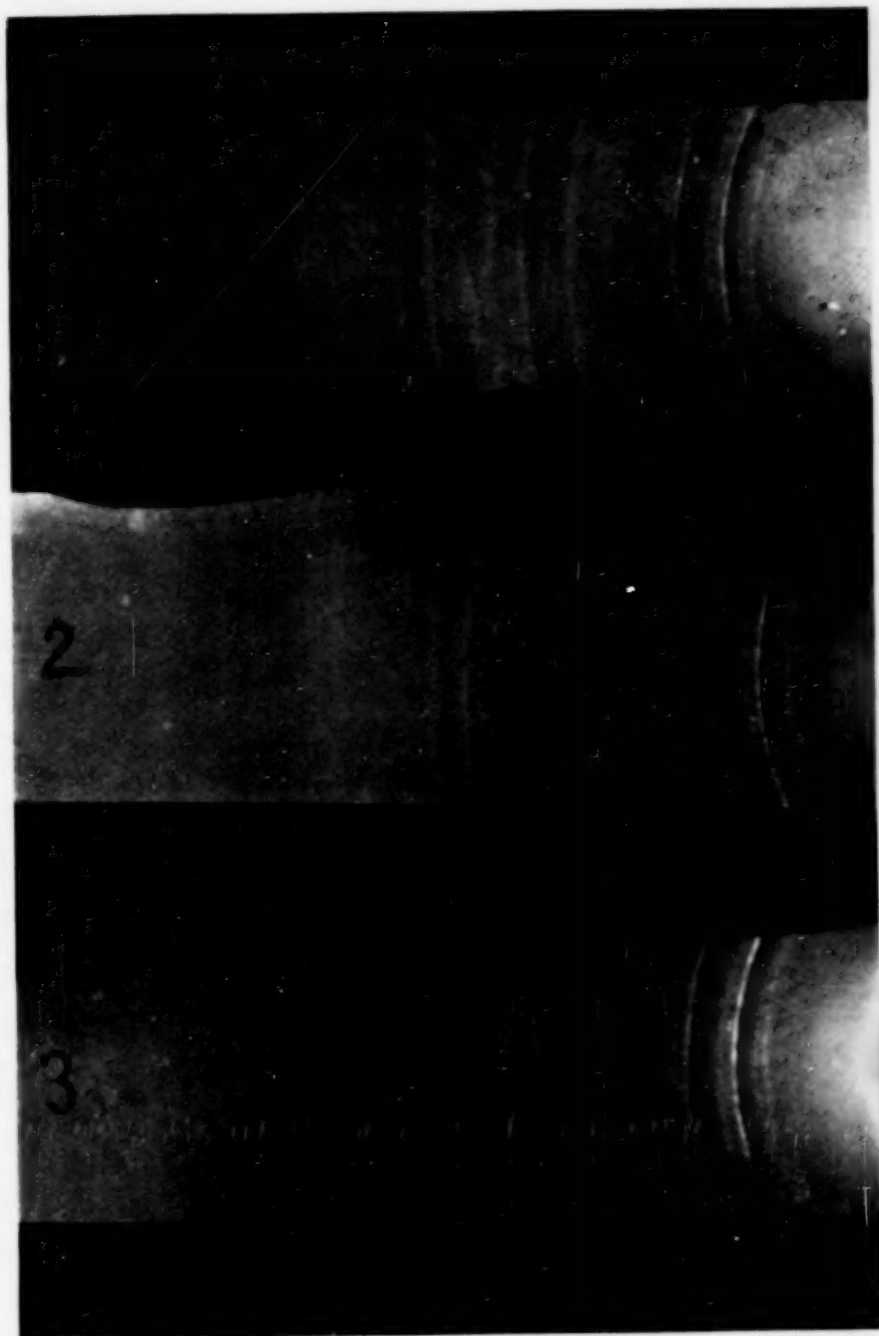
Dillenburg, Isabellenhütte.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1927.

Berichtigung

zu Band 160: R. KLEMENT: Die Molekularvolumina der Halogeno-pentammin-kobalti- und -chromihalogenide, Seite 170, lies:

Frankfurt a. M., Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.



A. SIMON und E. THALER



Über die Verwendbarkeit der elektrometrischen Titration zur Löslichkeitsbestimmung schwerlöslicher Oxyde.

VON WERNER BUSCH.

Mit 16 Figuren im Text.

Einleitung.

Bei einer Untersuchung über die Trennung seltener Erden war die Frage nach der Löslichkeit ihrer Oxyde aufgetaucht. Für die Löslichkeitsbestimmung derart schwerlöslicher Stoffe sind neben dem üblichen Verfahren der Leitfähigkeitsmessung in jüngerer Zeit die „Leitfähigkeitstitration“ von REMY und KUHLMANN¹⁾ und die „elektrometrische Titration“ von GJALDBAEK²⁾ angewandt worden. Die Genauigkeit der Bestimmungen durch Leitfähigkeitsmessungen ist hinlänglich bekannt. Ebenso haben REMY und KUHLMANN die Fehlergrenzen ihrer Methode festgelegt. Über die Verwendbarkeit der elektrometrischen Titration liegen jedoch keine näheren Angaben vor, da GJALDBAEK das Verfahren nur gelegentlich einer direkten Löslichkeitsbestimmung des Magnesiumhydroxyds benutzt hat. Es schien daher von Interesse festzustellen, inwieweit diese Methode Anspruch auf Genauigkeit erheben kann und zwar namentlich bei der Untersuchung solcher Stoffe, deren Löslichkeit, wie es von den Oxyden der seltenen Erden zu erwarten war, kleiner als die des Magnesiumhydroxyds ist, d. h. also unterhalb der Größenordnung $1 - 9 \cdot 10^{-4}$ liegt. Damit ergaben sich für die Durchführung der Arbeit folgende Gesichtspunkte:

1. Untersuchungen über die elektrometrische Titration sehr verdünnter Säuren und Laugen.
2. Nachprüfung der unter 1. erhaltenen Ergebnisse durch Bestimmung der Löslichkeit bekannter schwerlöslicher Oxyde.
3. Löslichkeitsbestimmung der Oxyde einiger seltener Erden.

¹⁾ Z. anal. Chem. 65 (1924), 1 u. 161.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 145 und 269.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 161.

I. Tell.

Titration verdünnter Säuren und Laugen.

Wie aus zahlreichen Arbeiten¹⁾ hervorgeht, ist die elektrometrische Titration von $n/1$ - und $n/10$ -Säuren und Laugen mit gutem Erfolg durchgeführt worden. Es mußte nun festgestellt werden, ob die Fehlergrenze auch bei Titrationen von $n/100$ - und namentlich $n/1000$ -Lösungen klein genug ist, um die Exaktheit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Die elektrometrischen Titrationen wurden nach der Vorschrift von MÜLLER²⁾ durch Aufnahme der Potentialkurve und Aufsuchen ihres Wendepunktes durchgeführt. Apparatur und Versuchsanordnung

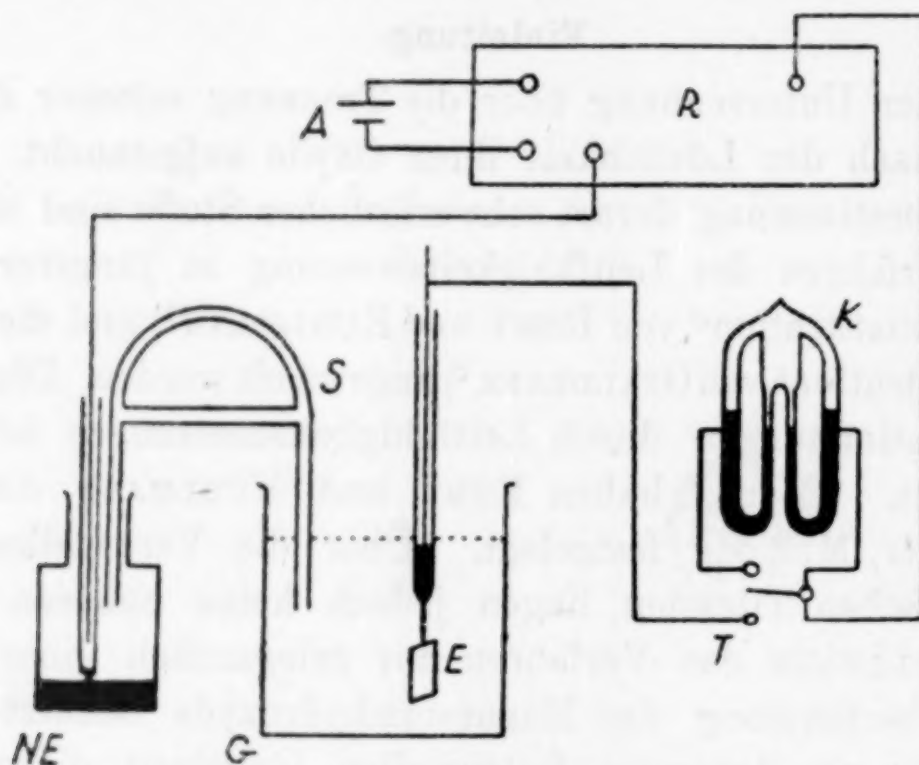


Fig. 1.

A Akkumulator, *R* Stöpselrheostat, *K* Differential-Kapillarreflektor, *T* Taster, *E* Elektrode, *G* Titrierbecher, *S* Stromschüssel, *NE* Normalelektrode.

waren im wesentlichen die dort beschriebenen. Die als Indikator-elektrode benutzte Wasserstoffelektrode bestand aus einem mit Wasserstoff von Atmosphärendruck umgebenen plattinierten Platinblechstreifen ($0,3 \cdot 1 \text{ cm}^2$). Als Titrationsgefäß diente ein etwa 300 cm^3 fassender Filtrierstutzen, der mit einem Gummistopfen dicht verschlossen werden konnte. Durch diesen gingen außer dem Strom-

¹⁾ Vgl. u. a. BOETTGER, *Z. phys. Chem.* 24 (1897), 253; DAWIS, *Ind. and Engin. Chem.* 15 (1923), 182; NICLAS, *Z. angew. Chem.* 1925, 195 und 407; HILDEBRANDT, *J. Am. Chem. Soc.* 35 (1913), 847.

²⁾ MÜLLER, *Die elektrometrische Maßanalyse*, Verl. THEODOR STEINKOPF, Leipzig 1923.

schlüssel und dem Rührer ein Zu- und Ableitungsrohr für den Wasserstoff und ein Zulaufrohr für die Titrationslösung. Der benutzte Bombenwasserstoff wurde von eventuell vorhandenem Sauerstoff und Kohlensäure sorgfältigst gereinigt. Figur 1 gibt schematisch die Versuchsanordnung wieder.

Zur Herstellung der Titrationslösungen kamen analysenreine Schwefelsäure, Kalilauge und Natriumcarbonat zur Anwendung. Das benötigte destillierte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $1,2 - 1,4 \cdot 10^{-6}$. Sämtliche Glasgefäße mußten in regelmäßigen Zeitabschnitten intensiv gedämpft werden, um den nicht unerheblichen Einfluß der Alkali- bzw. Kieselsäurelöslichkeit des Glases auf die Lösungen bei längerem Stehen möglichst auszuschalten. Trotzdem die sehr verdünnten Säuren und Laugen mit allen Vorsichtsmaßregeln hergestellt, stets unter Luftabschluß aufbewahrt und die zur Titration benutzten Büretten mit Natronkalkröhren verschlossen waren, zeigten sich die Lösungen wenig titerbeständig, so daß sie in der Regel nach 1 bis 2 Tagen neu eingestellt werden mußten.

Für die Titrationsen wurden $10-15 \text{ cm}^3$ Säure bzw. Lauge vorgelegt und nach Verdünnung auf etwa 200 cm^3 titriert.

Die Einstellung konstanter Potentiale trat zu Beginn des Versuchs nach etwa 5 Minuten, in der Nähe des Neutralisationspunktes und namentlich in alkalischer Lösung erst nach etwa 10 bis 15 Minuten ein.

Zur Auswertung der Titrationskurven, d. h. also zur Ermittlung ihrer Wendepunkte, kam folgende Methode zur Anwendung:

Nach der Bedingung $f'' = 0$ für den Wendepunkt einer Kurve wurden für die durch den Versuch ermittelten Kurvenpunkte, zwischen denen der Wendepunkt liegen muß (Maximum des Differenzenquotienten: $\frac{\Delta y}{\Delta x}$, wobei Δy die kompensierten Ω für Δx zugegebene cm^3 Titrationslösung sind), die Näherungswerte für die zweiten Differentialquotienten bestimmt. Unter der Annahme, daß die Kurve des zweiten Differentialquotienten in erster Annäherung als Gerade betrachtet werden kann, errechnete sich dann der gesuchte Wendepunkt als deren Schnittpunkt mit der Abszissenachse.

Ergebnisse.

A. Titration von n/100-Lösungen.

Zur Durchführung der Titrationsen muß im einzelnen bemerkt werden, daß die jeweils zugegebenen Mengen der Titrationslösung in der Nähe des Wendepunktes $0,06-0,08 \text{ cm}^3$ n/100- und $0,6-0,8 \text{ cm}^3$ n/1000-Lösung betrugen. Bei diesen Intervallen waren, wie aus

den Kurvenbildern ersichtlich ist, die erhaltenen Potentialsprünge völlig ausreichend zu einer einwandfreien Ermittlung der Wendepunkte.

Tabelle 1.

I. Titration einer n/100-Schwefelsäure mit einer n/100-Natriumcarbonatlösung.

	Vorgelegte Menge ca. n/100-H ₂ SO ₄ ¹⁾ in cm ³	Zur Titration theoretisch er- forderliche Menge ca. n/100-Na ₂ CO ₃ ²⁾ in cm ³	Tatsächlich ver- brauchte Menge ca. n/100-Na ₂ CO ₃ in cm ³	Fehler in %
1. Versuch s. Fig. 2	10,00	10,20	10,18	0,2
2. Versuch	10,00	10,20	10,14	0,6
3. Versuch	10,00	9,70	9,68	0,2

¹⁾ $N_f = 1,002 \cdot 10^{-2}$ bzw. $0,966 \cdot 10^{-2}$. ²⁾ $N_f = 0,982 \cdot 10^{-2}$ bzw. $0,997 \cdot 10^{-2}$.

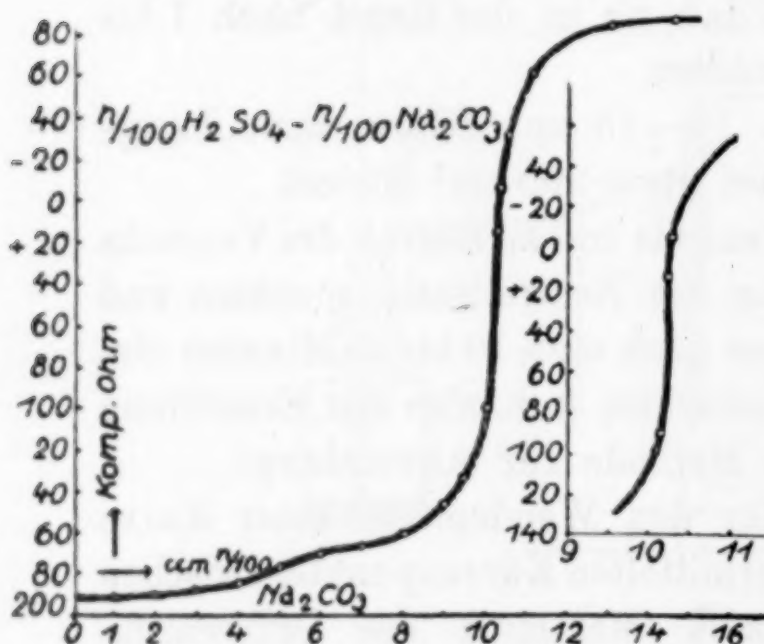


Fig. 2.

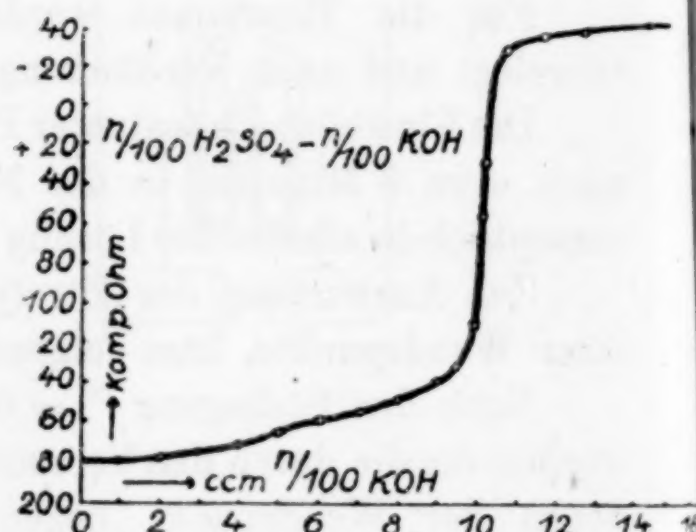


Fig. 3.

Tabelle 2.

II. Titration einer n/100-Schwefelsäure mit einer n/100-Kalilauge.

	Vorgelegte Menge ca. n/100-H ₂ SO ₄ ¹⁾ in cm ³	Zur Titration theoretisch er- forderliche Menge ca. n/100-KOH ²⁾ in cm ³	Tatsächlich ver- brauchte Menge ca. n/100-KOH in cm ³	Fehler in %
1. Versuch s. Fig. 3	10,00	10,09	10,06	0,3
2. Versuch	10,00	10,09	10,04	0,5
3. Versuch	10,00	10,09	10,12	0,3

¹⁾ $N_f = 0,984 \cdot 10^{-2}$.

²⁾ $N_f = 0,975 \cdot 10^{-2}$.

B. Titration von n/1000-Lösungen.

Tabelle 3.

I. Titration einer n/1000-Schwefelsäure mit einer n/1000-Natriumcarbonatlösung.

	Vorgelegte Menge ca. n/1000-H ₂ SO ₄ ¹⁾ in cm ³	Zur Titration theoretisch er- forderliche Menge ca. n/1000-Na ₂ CO ₃ ²⁾ in cm ³	Tatsächlich ver- brauchte Menge ca. n/1000-Na ₂ CO ₃ in cm ³	Fehler in ‰
1. Versuch s. Fig. 4	15,00	18,35	18,06	1,9
2. Versuch	15,00	18,35	18,61	1,7
3. Versuch	15,00	15,80	15,56	1,6

1) $N_f = 0,963 \cdot 10^{-3}$ bzw. $0,970 \cdot 10^{-3}$. 2) $N_f = 0,787 \cdot 10^{-3}$ bzw. $0,921 \cdot 10^{-3}$.

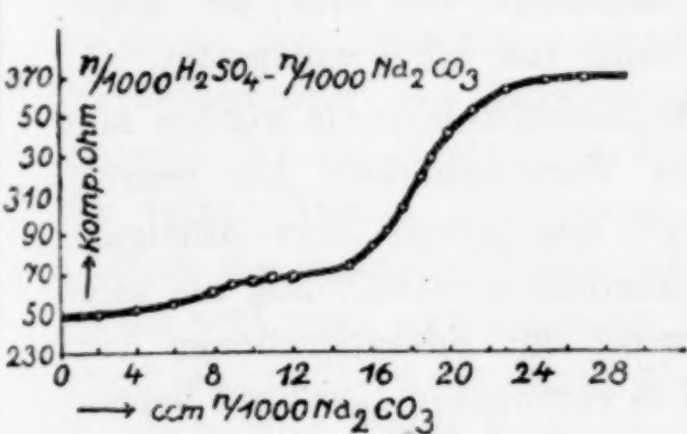


Fig. 4.

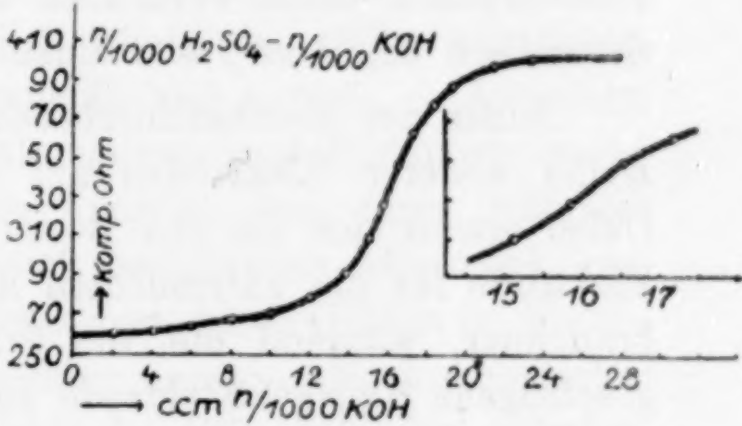


Fig. 5.

Tabelle 4.

II. Titration einer n/1000-Schwefelsäure mit einer n/1000-Kalilauge.

	Vorgelegte Menge ca. n/1000-H ₂ SO ₄ ¹⁾ in cm ³	Zur Titration theoretisch er- forderliche Menge ca. n/1000-KOH ²⁾ in cm ³	Tatsächlich ver- brauchte Menge ca. n/1000-KOH in cm ³	Fehler in ‰
1. Versuch s. Fig. 5	15,00	16,31	16,03	1,9
2. Versuch	15,00	16,42	16,26	1,1
3. Versuch	15,00	16,42	16,67	1,7

1) $N_f = 0,970 \cdot 10^{-3}$.

2) $N_f = 0,892 \cdot 10^{-3}$ bzw. $0,886 \cdot 10^{-3}$.

Die Titrationskurven n/100- bzw. n/1000-[H₂SO₄—KOH] weisen einen allerdings sehr schwachen Sprung bei etwa 5 bzw. 8 cm³ zugegebener Kalilauge auf, das bedeutet also an der Stelle, wo die Umwandlung der Schwefelsäure in Bisulfat beendet sein müßte und die Umwandlung in neutrales Sulfat beginnt. Im wesentlichen ist

jedoch der Kurvenverlauf dem einer einbasischen, also z. B. dem der Salzsäure entsprechend, was auch BOETTGER¹⁾ bereits für die elektrometrische Titration von $n/10\text{-}[\text{H}_2\text{SO}_4\text{—NaOH}]$ nachgewiesen hat. Die Titrationskurven $n/100\text{-}$ bzw. $n/1000\text{-}[\text{H}_2\text{SO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3]$ lassen einen deutlichen Sprung bei vollendeter Bicarbonatbildung erkennen. Der größeren Verdünnung entsprechend, verlaufen die Kurven der $n/1000\text{-}$ Lösungen erheblich flacher. Dadurch ist naturgemäß ein größerer Fehler bedingt, der im Maximum, wie die Versuche zeigen, 2% beträgt (bezogen auf 15 cm³ Titrationsflüssigkeit). Der Fehler verringert sich jedoch nicht unerheblich, wenn die zur Titration vorgelegte Menge, d. h. die Konzentration in 200 cm³ Titrationslösung steigt. So ergab z. B. die Wiederholung des Versuches 1 ($n/1000\text{-H}_2\text{SO}_4\text{—}n/1000\text{-KOH}$) bei 30 cm³ vorgelegter Schwefelsäure einen Verbrauch an Kalilauge von 32,27 cm³ gegen theoretisch 32,62 cm³, was einem Fehler von 1,2% entspricht.

Außer der obenbeschriebenen Wasserstoffelektrode wurden eine Reihe anderer Elektroden auf ihre Verwendbarkeit hin geprüft. Dabei erwies sich die von BOETTGER²⁾ angegebene Zinn-Amalgam-Elektrode für die untersuchten Konzentrationsverhältnisse als nicht brauchbar, während die von PINKHOF³⁾ für Basentitrationsen vorgeschlagene Hg-HgO-Elektrode auch in verdünnten Lösungen benutzt werden konnte. Die Ergebnisse zeigten allerdings nicht entfernt die Genauigkeit wie die mit der Wasserstoffelektrode erzielten. — Verhältnismäßig befriedigend waren, wenigstens für $n/100\text{-}$ Lösungen, die Resultate, die sich bei Benutzung der von DUTOIT und von WEISSE⁴⁾ beschriebenen polarisierten Indikatorelektrode ergaben. Diese bestand aus einem platinieren Platinblech (1,0 cm Ø), das unter Zuhilfenahme einer zweiten, im Abstand von 2 cm befindlichen, ebenfalls aus Platin bestehenden Elektrode kathodisch polarisiert wurde. Die Stärke des Hilfsstromes war von großem Einfluß auf den Verlauf bzw. das Ergebnis der Titration. Bei Stromstärken über $1 \cdot 10^{-4}$ Amp/cm² stellten sich konstante Potentiale zwar nach relativ kurzer Zeit ein, doch stimmten die bei mehreren Versuchen erhaltenen Ergebnisse nicht überein. Brauchbar war dagegen eine Stromstärke von $1 \cdot 10^{-5}$ bisw. $1 \cdot 10^{-4}$ Amp/cm². Im Durchschnitt betrug die Fehlergrenze

¹⁾ Z. physik. Chem. 24 (1897), 253.

²⁾ Chemiker-Zeitung 118 (1924), 698.

³⁾ Pharm. Weekblad 56 1218 u. Chem. Weekblad 16 1163.

⁴⁾ J. Chim. Phys. 9 (1921), 578.

bei der Titration von $n/100$ -Lösungen nur $0,52\%$, bei $n/1000$ -Lösungen jedoch im günstigsten Falle noch $3-5\%$.

II. Teil.

Löslichkeitsbestimmungen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der praktischen Verwertung der erhaltenen Ergebnisse, wobei zunächst die bekannte Löslichkeit von Magnesium-, Aluminium- und Zinkoxyd mit Hilfe der elektrometrischen Titration nachgeprüft wurde. Über die Herstellung und Beschaffenheit der benutzten Oxyde ist kurz folgendes zu berichten:

Von MERCK bezogenes, „leichtes“ Magnesiumoxyd wurde in reiner Salpetersäure gelöst und das nach dem Eindampfen erhaltene Nitrat mehrfach umkristallisiert. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen des Produktes auf 850°C blieb ein völlig nitratfreies Magnesiumoxyd von körniger Beschaffenheit zurück. — Ausgangsmaterial für die Herstellung des Aluminium- und Zinkoxyds waren die reinen Nitrate (KAHLBAUM pro Analyse), aus deren wäßriger Lösung die Metallhydroxyde mit frisch destilliertem Ammoniak ausgefällt und nach sorgfältigstem Auswaschen durch Glühen im Platintiegel bei 850°C in die Oxyde übergeführt wurden. Nach mehrfacher Wiederholung dieses Prozesses wiesen die Präparate den erforderlichen Reinheitsgrad auf.

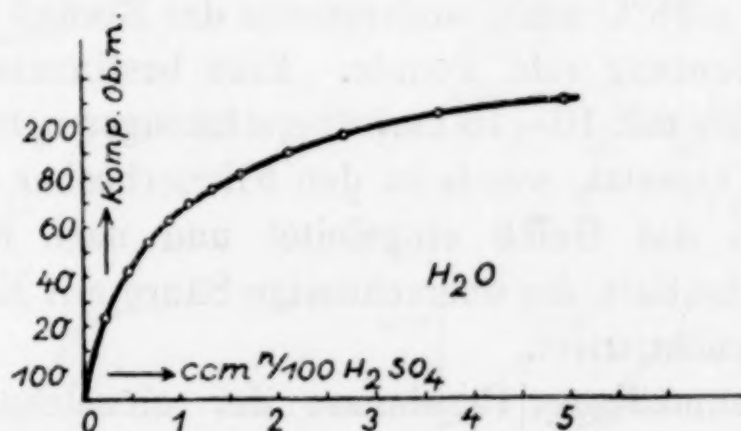


Fig. 6.

Den Löslichkeitsbestimmungen ging eine Untersuchung voraus, die den Einfluß des Glases auf die jeweils zu untersuchende Lösung feststellen sollte. Zu diesem Zwecke wurden die für die Schüttelversuche verwandten, gedämpften Gläser mit frisch destilliertem Leitfähigkeitswasser gefüllt und nach 12 stündigem Schütteln bei 29°C etwa gelöstes Alkali oder Kieselsäure durch Titration mit $n/100$ -Schwefelsäure bzw. $n/100$ -Kalilauge ermittelt. Dabei zeigte sich,

daß beide Titrationskurven schon nach Zugabe weniger Tropfen Säure oder Lauge sofort ohne erkennbaren Wendepunkt steil anstiegen. Eine meßbare Beeinflussung des Leitfähigkeitswassers bei Verwendung gedämpfter Gläser lag also nicht vor.

Die Durchführung der Löslichkeitsbestimmungen gestaltete sich im allgemeinen wie folgt:

Unmittelbar vor jedem Versuch wurde das betreffende, im Achatmörser fein zerriebene Oxyd nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 850°C erhitzt und sofort heiß in frisch destilliertes Leitfähigkeitswasser eingetragen. Als Reaktionsgefäß dienten Stöpselflaschen mit eingeschliffenem Stopfen von etwa 150 cm^3 Inhalt; zur Vermeidung einer Diffusion von Kohlensäure durch den Schliff mußten die Flaschen nach dem Einfüllen der Lösung mit Paraffin abgedichtet werden. Während des Versuches wurden sie in der Regel 6 bis 7 Stunden in einem Thermostaten bei $29^{\circ}\text{C} (\pm 0,1^{\circ})$ geschüttelt. Zur Filtration der so hergestellten gesättigten Lösungen kamen zunächst quantitative Filter, später nur noch Ultrafilter zur Anwendung, da die fein kristallinen Pulver während des Schüttelversuches meist kolloidalen Charakter annahmen und, wie beim Magnesium näher ausgeführt werden soll, ihre sorgfältige Trennung von der gesättigten Lösung nur auf diesem Wege möglich war. Die Filtration erfolgte stets rasch und in einem gut durchlüfteten Raume, so daß bei dem nur wenige Minuten erfordernden Prozeß einerseits die Temperatur nicht unter $27\text{--}28^{\circ}\text{C}$ sank, andererseits der Einfluß der Kohlensäure kaum von Bedeutung sein konnte. Eine bestimmte Menge des jeweiligen Filtrates mit $10\text{--}15\text{ cm}^3$ überschüssiger $n/100$ - bzw. $n/1000$ -Schwefelsäure versetzt, wurde in den Filtrierbecher eingefüllt, sofort Wasserstoff in das Gefäß eingeleitet und nach Einstellung eines konstanten Potentials die überschüssige Säure mit Kalilauge gleicher Normalität zurücktitriert.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt, wobei sich die eingeklammerten Zahlen aus Kontrollbestimmungen ergaben. Den Titrationsverlauf zeigen die Figuren 7, 9, 10.

Die Ergebnisse der Löslichkeit des Magnesiumoxyds stimmen mit dem von KOHLRAUSCH¹⁾ experimentell gefundenen ($1,9\text{--}2,1 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$) und mit dem nach Versuchen von HERZ und MUHS²⁾ errechenbaren Wert ($2,02 \cdot 10^{-4}\text{ Mol/l}$) gut überein.

¹⁾ *Z. physik. Chem.* 12 (1893), 234.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 38 (1904), 138.

Tabelle 5.

Löslichkeitsdaten für Magnesium-Aluminium- und Zinkoxyd.

Untersuchtes Oxyd:	MgO	Al ₂ O ₃	ZnO
Dauer des Schüttelversuches in Stunden:	8	6	6—7
Temperatur in °C:	29	29	29
Zur Titration vorgelegte Menge Lösung:	80 cm ³ + 10 cm ³ n/100-H ₂ SO ₄	180 cm ³ + 15 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄	130 cm ³ + 20 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄
Faktor der H ₂ SO ₄ :	0,966 · 10 ⁻²	1,401 · 10 ⁻³	1,019 · 10 ⁻³
Faktor der KOH:	0,975 · 10 ⁻²	0,536 · 10 ⁻³	1,151 · 10 ⁻³
Zur Rücktitration benötigte Menge Kalilauge in cm ³ :	6,39	19,78	13,36
Gelöstes Oxyd in Mol/l:	2,14 · 10 ⁻⁴ (2,14 · 10 ⁻⁴ ; 2,13 · 10 ⁻⁴)	0,96 · 10 ⁻⁵ (1,11 · 10 ⁻⁵ ; 1,02 · 10 ⁻⁵)	1,92 · 10 ⁻⁵ (1,82 · 10 ⁻⁵)

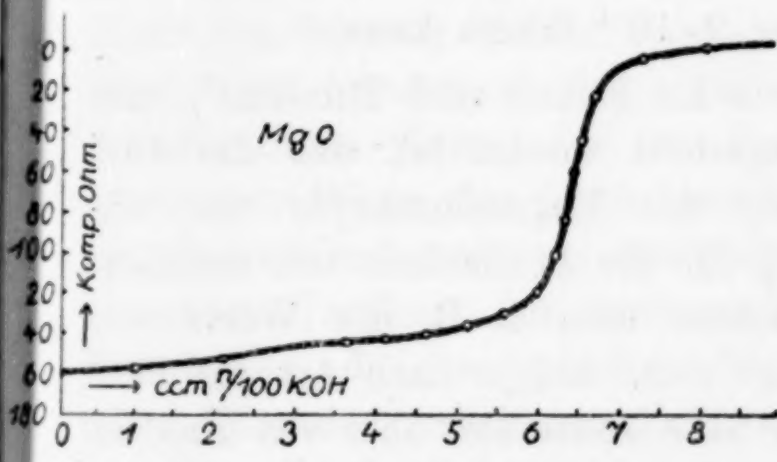


Fig. 7.

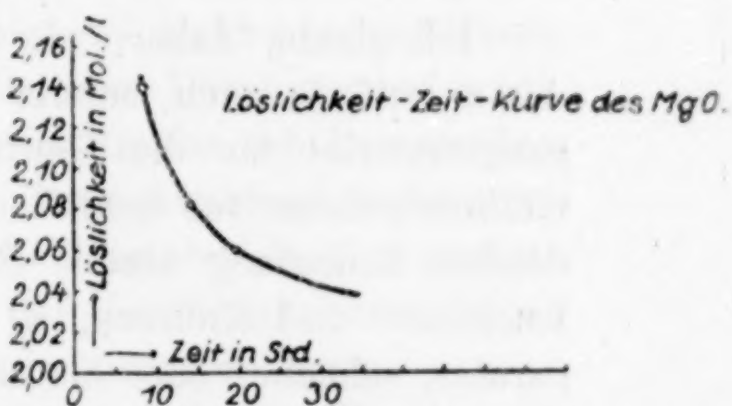


Fig. 8.

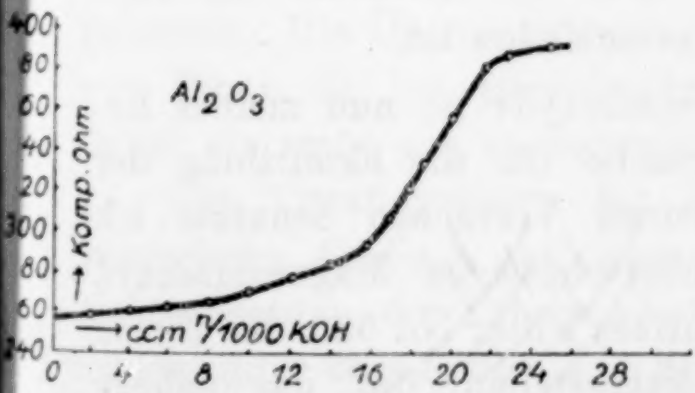


Fig. 9.

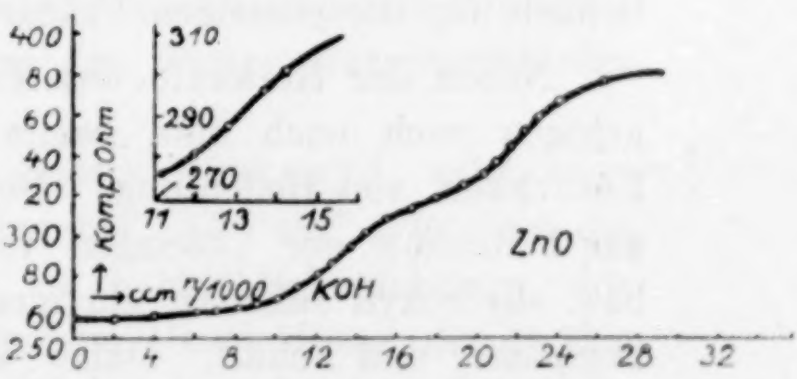


Fig. 10.

Nach der Ansicht von GJALDBAEK läge bei meinen Versuchen als Bodenkörper ein Magnesiumhydroxyd zugrunde, das im wesentlichen stabilen Charakter hat. Seine Entstehung wäre durch die

Umwandlung des bei der Hydratation von Magnesiumoxyd primär entstehenden labilen Magnesiumhydroxyds zu erklären.

Wirft man einen Blick auf die Kurven von GJALDBAEK, so erkennt man ohne weiteres, daß nach etwa achtstündiger Versuchsdauer noch ein recht labiles Magnesiumhydroxyd, d. h. ein Produkt mit höherer Löslichkeit als der gefundenen vorliegen muß. Nach etwa einem Tage müßte die Löslichkeit infolge Übergangs in die schwerer lösliche stabile Modifikation erheblich gesunken sein, um vielleicht nach sehr langer Zeit zu einer konstanten Löslichkeit von etwa $1,5-1,6$ Mol/l zu kommen.

Rein qualitativ konnte ich bei meinen Versuchen dieselbe Beobachtung machen. Zwei Versuchsreihen mit einer Schütteldauer von 14 und 20 Stunden ergaben nämlich bei sonst gleichen Bedingungen wie Versuch 1 eine Löslichkeit von

$$2,08 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l bzw. } 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

Dadurch ist eine leichte Abnahme der Löslichkeit mit der Zeit erwiesen, die jedoch nach dem Verlauf der Löslichkeitszeitkurve (s. Fig. 8) kaum zu Werten unter $2 \cdot 10^{-4}$ führen kann.

Ich glaube daher, wie durch LE BLANC und RICHTER¹⁾ und ANDERSON²⁾ ja auch bereits festgestellt worden ist, daß das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Magnesiumoxyds und die Glühtemperatur vor dem Versuch für die Löslichkeit von entscheidender Bedeutung sind. Betrachtet man z. B. die Werte von LE BLANC und RICHTER, so zeigt sich, daß je nach Art des Präparates, schneller oder langsamer eine konstante, aber von Fall zu Fall verschiedene Löslichkeit eintritt, wobei außerdem, wie aus ANDERSONS Arbeit hervorgeht, auch noch die Abnahme der Löslichkeit für die einzelnen Präparate verschieden ist.

Neben der Herkunft des Magnesiumoxyds ist nun meines Erachtens nach noch eine zweite Tatsache für die Ermittlung der Löslichkeit von Bedeutung. Bei meinen Versuchen benutzte ich zur Filtration der Lösungen vom überschüssigen Magnesiumoxyd bzw. -hydroxyd zunächst ein quantitatives Filter Nr. 589 der Firma Schleicher und Schüll. Dabei war festzustellen, daß das nahezu kolloidale Magnesiumhydroxyd mit ganz schwacher Trübung durch das Filter lief und die Lösungen erst bei nochmaligem Filtrieren

¹⁾ Z. physik. Chem. 107 (1923), 357.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 87 (1905), 257.

klar wurden. Das ist schon ein Hinweis darauf, daß vielleicht die Porengröße des Filters nicht ausreichte, um den Niederschlag quantitativ zurückzuhalten, wenn auch die Lösungen für das Auge bereits klar erschienen. Aus den so filtrierten Lösungen ergaben sich schwankende Werte für die Löslichkeit, die aber nicht unter $2,8 \cdot 10^{-4}$, im Durchschnitt zwischen $2,9$ und $3,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l lagen. Erst bei Verwendung eines Ultrafilters (Bechholdfilter, Porengröße $3\frac{1}{2} \mu$) gelang es, zu den übereinstimmenden, oben angeführten niedrigen Werten der Löslichkeit zu kommen. Von LE BLANC und RICHTER ist gezeigt worden, daß Magnesiumoxyd bzw. Magnesiumhydroxyd verschiedene Teilchengröße je nach Art der Herstellung haben. Liegt nun beispielsweise ein Präparat mit sehr feiner Teilchengröße vor, so kann ein einfaches, quantitatives Filter oder ein Wattebausch, wie er häufig benutzt worden ist, unter Umständen eine nur unvollkommene Trennung herbeiführen. Die Folge ist dann bei Bestimmungsmethoden, die auch auf kolloidal gelöste Teilchen ansprechen, ein zu hoher Löslichkeitswert. Da von den meisten der oben angeführten Forscher, soweit ich ersehen konnte, Filter von derartig kleiner Porengröße, wie sie das Ultrafilter aufweist, nicht benutzt worden sind, scheint es nicht ausgeschlossen, daß diejenigen Werte, die aus den filtrierten Lösungen auf gravimetrischem Wege oder durch Leitfähigkeitstitration erhalten wurden, im allgemeinen etwas zu hoch sind. Diese Annahme findet auch bei einem Vergleich des vorliegenden Zahlenmaterials eine gewisse Bestätigung, da die auf dem Wege der Leitfähigkeitsmessungen (ohne Filtration) erhaltenen Zahlen häufig niedriger liegen.

Für die Löslichkeit des Aluminiumoxyds in Wasser von etwa 20°C haben REMY und KUHLMANN den Wert $1,0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l gefunden. Die Übereinstimmung meiner Löslichkeitszahlen mit denen von REMY ist bei Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes daher als recht gut zu bezeichnen.

Die Titrationskurve für das gelöste Zinkoxyd weist zwei wesentliche Anstiege auf; dem ersten bei $13,24 \text{ cm}^3$ entspricht die Neutralisation der überschüssigen ca. n/1000-Schwefelsäure, der zweite gibt den Punkt an, bei dem die Umwandlung des in der Lösung vorhandenen Zinks in Alkalizinkat beendet ist. Zur Neutralisation des gelösten Zinkhydroxyds sind, wie der Versuch zeigt, $4,99 \text{ cm}^3$ n/1000-Schwefelsäure verbraucht worden. Um das in diesem Augenblick als Sulfat in der Lösung befindliche Zink in Zinkat überzuführen, ist die doppelte Menge n/1000-Kalilauge not-

wendig, d. h. also $2 \cdot 4,99 \text{ cm}^3$ oder $8,67 \text{ cm}^3$ der benutzten Kalilauge mit dem Faktor $1,151 \cdot 10^{-3}$. Theoretisch müßte unter Zugrundelegung dieser Zahlen der angeführte zweite Potentialsprung in der Titrationskurve bei $22,03 \text{ cm}^3$ zugegebener Lauge eintreten. Er liegt, wie der Versuch ergab (s. Fig. 10), bei $22,1 \text{ cm}^3$ der ca. n/1000-Kalilauge.

Für die Löslichkeit des Zinkoxyds bzw. Zinkhydroxyds liegen in der Literatur bereits mehrere Daten vor. REMY und KUHLMANN stellten auf direktem Wege durch Leitfähigkeitstitation bzw. Leitfähigkeitsmessung eine Löslichkeit von $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ bei 18°C fest. HERZ¹⁾ und BODLAENDER²⁾ errechneten auf indirektem Wege eine Löslichkeit von $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ bzw. $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ bei 25°C . Wenn auch die errechneten Zahlen nur als Näherungswerte zu betrachten sind, so machen sie doch den hier gefundenen Löslichkeitswert für das Zinkhydroxyd von $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ wahrscheinlich. Die Abweichung von dem Ergebnis REMYS dürfte ihren Grund vielleicht in der Vorbehandlung des benutzten Materials sowie in der Verschiedenheit der angewandten Filter haben.

Was die Fehlergrenzen der eigenen Versuche anbelangt, so kann festgestellt werden, daß die Schwankungen für die titrierten Mengen des jeweiligen Hydroxyds $0,3\text{—}0,5 \cdot 10^{-3}$ Grammäquivalente betragen; das entspricht einem Unterschied der Löslichkeit in Mol/l von $0,5\text{—}1,5 \cdot 10^{-6}$. Eine größere Genauigkeit der Werte ist auf dem beschriebenen Wege nicht zu erzielen.

III. Teil.

Seltene Erden.

Den letzten Teil der vorliegenden Arbeit bildete die Ermittlung der bisher unbekannten Löslichkeitszahlen von Lanthan-, Praseodym-, Neodym-, Erbium- und Yttriumoxyd. Ausgangsmaterial für die Herstellung der untersuchten Präparate waren teils Nitrate, teils Oxyde, die dem hiesigen Institut von der Firma Germania G. m. b. H., Oranienburg, freundlichst überlassen worden waren. Über ihre Reinheit kann im Augenblick nur soviel gesagt werden, daß sie wahrscheinlich bis auf geringe Beimengungen benachbarter Elemente frei von Verunreinigungen sind. Das Ergebnis röntgenspektrographischer Untersuchungen, die ebenfalls im hiesigen Institut durchgeführt werden, wird in dieser Zeitschrift später mitgeteilt.

¹⁾ Z. anorg. Chem. 23 (1900), 227.

²⁾ Z. physik. Chem. 27 (1898), 55.

Die untersuchten Oxyde wurden durchweg aus den Nitraten durch Glühen im Platintiegel bei 850°C gewonnen. Lagen wie bei Erbium und Yttrium die Oxyde bereits vor, so wurden sie zunächst in Nitrate übergeführt und dann in der beschriebenen Weise behandelt. Auf die genaue Innehaltung der Glüh-temperatur und Glüh-dauer ($\frac{1}{2}$ Stunde + $\frac{1}{2}$ Stunde vor jedem Versuch) mußte sorgfältigst geachtet werden, da es sich zeigte, (vgl. Versuche unter Neodym- und Erbiumoxyd), daß bei Veränderung dieser beiden Faktoren erhebliche Schwankungen in der Löslichkeit auftraten. Eine 6—7-stündige Schütteldauer bei 29°C erwies sich auch für die Oxyde der seltenen Erden als ausreichend zur Herstellung an Hydroxyd gesättigter Lösungen.

Lanthanoxyd.

Das benutzte Lanthanoxyd war ein rein weißes, amorphes Pulver, das nach Beendigung des Schüttelversuches in der Lösung größtenteils kolloidal vorlag. Eine schnelle und klare Filtration war daher nur bei Verwendung eines Ultrafilters möglich.

Für die Menge des gelösten Lanthanhydroxyds ergab sich, wie aus Tabelle 7 und Fig. 11 hervorgeht, ein Verbrauch an n/100-Schwefelsäure von 0,48 cm³ für 65,00 cm³ Lösung; dementsprechend beträgt die Löslichkeit:

$$\frac{0,48 \cdot 10^{-2}}{65 \cdot 2 \cdot 3} = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l.}$$

Praseodymoxyde.

Bei den Untersuchungen über Praseodymoxyde wurde unterschieden zwischen dem blaßgelbgrünen Praseodymsesquioxid, Pr₂O₃, mit dreiwertigem Praseodym und einem höheren schwarzen Oxyd der Formel Pr₆O₁₁, das nach PRANDTL und HUTTNER¹⁾ erhalten wird, wenn man Praseodymsalze flüchtiger Säuren, Nitrat, Carbonat usw. an der Luft glüht. Die Wertigkeit des Praseodyms in diesem Oxyd ist nicht einheitlich, aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich, wie PRANDTL ausführt, um eine salzartige Verbindung, in der das Praseodym drei- und höherwertig auftritt. In Lösung ist jedoch nur dreiwertiges Praseodym bekannt, so daß man sich die chemische Umsetzung bei Behandlung des Oxydes mit Wasser nach folgender Gleichung vorstellen kann:



¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 237.

Mit Hilfe dieser Gleichung ist die Berechnung des in Lösung gegangenen schwarzen Praseodymoxydes in Mol/l leicht möglich.

Die Vorbehandlung des schwarzen Praseodymoxydes entsprach derjenigen der bisher angeführten Oxyde. Das erhaltene schwere, mikrokristalline Pulver setzte sich nach dem Schütteln ohne erkennbare Veränderung leicht ab und ließ sich, ebenso wie die in den folgenden Abschnitten behandelten Oxyde von grünem Praseodym, Neodym, Erbium und Yttrium, mühelos filtrieren.

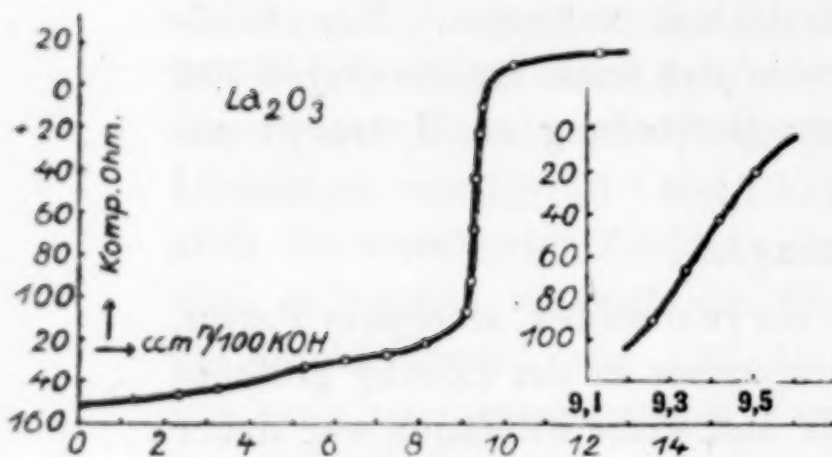


Fig. 11.

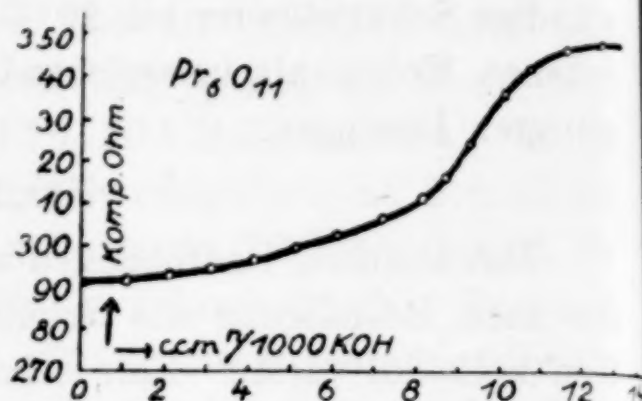


Fig. 12.

Seine Löslichkeit (vgl. Tabelle 7 und Fig. 12) errechnet sich aus der verbrauchten Menge n/1000-Schwefelsäure von 10,43 cm³ für 150 cm³ Lösung zu:

$$\frac{10,43 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 150 \cdot 6} = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/l.}$$

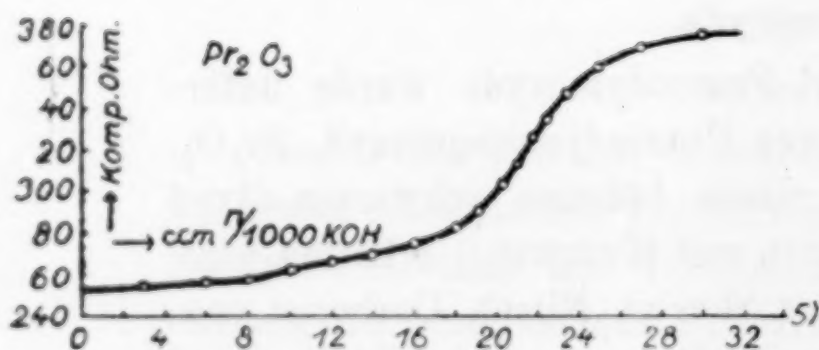


Fig. 13.

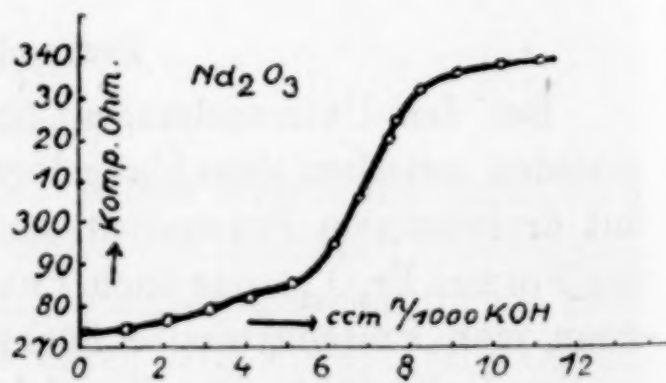


Fig. 14.

Das gelblichgrüne, dreiwertige Praseodym enthaltende Oxyd Pr_2O_3 wurde aus dem schwarzen Oxyd Pr_6O_{11} durch längeres Erhitzen im Wasserstoffstrom gewonnen. Die Reduktionstemperatur betrug 500—600°C, während der letzten halben Stunde 850°C, um nach Möglichkeit die gleichen Versuchsbedingungen wie bei den anderen untersuchten Oxyden zu schaffen. Immerhin dürfte die erheblich längere Glühdauer auf die Löslichkeit von Einfluß sein,

wie auch die ermittelte, sehr geringe Löslichkeit vermuten läßt. Das nach dem Glühen noch heiß in die Lösung eingetragene Oxyd behielt seine grüne Farbe bis zur Beendigung des Versuches bei, so daß eine Oxydation nicht eingetreten sein konnte.

Der Oxydgehalt in 150 cm³ gesättigter Lösung entsprach 0,55 cm³ n/1000-Schwefelsäure (vgl. Tabelle 7 und Fig. 13), daraus ergibt sich für die Löslichkeit des Pr₂O₃ in Mol/l:

$$\frac{0,55 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 150 \cdot 2} = 0,61 \cdot 10^{-6}.$$

Die gefundenen Löslichkeitswerte für das grüne Praseodymoxyd liegen innerhalb der Fehlergrenze, so daß sie keinen Anspruch auf absolute Richtigkeit haben. Sie seien daher nur angeführt, um die außerordentlich geringe Löslichkeit des grünen gegenüber dem schwarzen Praseodymoxyd zu charakterisieren.

Neodymoxyd.

Das untersuchte Neodymoxyd stellte ein mikrokristallines, schweres Pulver von schwach blaugrauer Farbe dar. Eine Kolloidbildung in der Lösung trat während des Schüttelversuches nicht ein.

Wie aus Tabelle 7 und Fig. 14 hervorgeht, war die Menge Oxyd in 147 cm³ Lösung äquivalent 5,07 cm³ n/1000-Schwefelsäure; dem entspricht eine Löslichkeit des Neodymoxyds in Mol/l von:

$$\frac{5,07 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 147 \cdot 2} = 5,75 \cdot 10^{-6}.$$

Während ein zweiter Versuch unter den gleichen Bedingungen einen recht gut übereinstimmenden Löslichkeitswert ($6,08 \cdot 10^{-6}$) mit dem bei Versuch 1 gefundenen lieferte, traten bei den nächsten Bestimmungen stärkere Schwankungen auf. Im Lauf der Untersuchungen stellte sich nun als Ursache hierfür die verschiedene Glühtemperatur bzw. Glühdauer bei der Vorbehandlung des Oxydes heraus. Tabelle 6 zeigt den Einfluß der Glühtemperatur auf die Löslichkeit des Neodymoxyds bei sonst gleichen Versuchsbedingungen. Danach weist die Löslichkeit des bei 700°C geglühten Oxyds keine nennenswerte Änderung gegenüber der bisher erhaltenen auf; die für eine Glühtemperatur von 1000°C ermittelte Löslichkeitszahl ist jedoch erheblich kleiner.

Weitere Versuche, die sich mit dem Einfluß der Glühdauer auf die Löslichkeit beschäftigen sollten, mußten infolge des nur noch geringen zur Verfügung stehenden Neodympräparates mit dem im folgenden Abschnitt behandelten Erbiumoxyd ausgeführt werden.

Erbiumoxyd.

Die Löslichkeit des Erbiumoxyds wurde in drei Versuchsreihen für eine Glühdauer von 15, 30 und 60 Minuten bei konstanter Glüh-temperatur von 800°C untersucht. Das durch Spuren anderer Ytter-erden gelbbraunlich gefärbte Oxyd erlitt dabei, soweit das Mikroskop erkennen ließ, keinerlei Veränderung des Aussehens und der Struktur. Es war ein schweres, mikrokristallines Pulver, das sich nach dem jeweiligen Schüttelversuch rasch absetzte. Die bei der üblichen Glühdauer von 30 Minuten erhaltene Löslichkeit (vgl. Tabelle 7 und Fig. 15) war folgende:

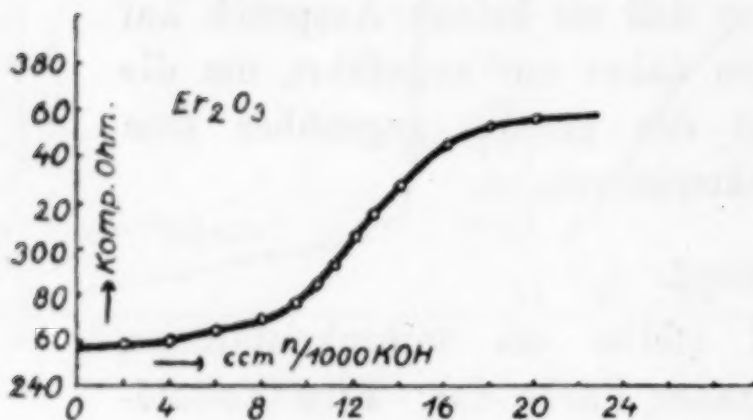


Fig. 15.

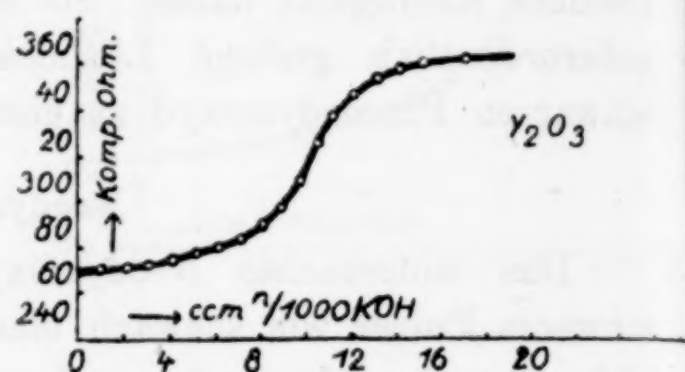


Fig. 16.

Oxydgehalt der Lösung in 150 cm³: 11,56 Tausendstel Gramm-äquivalente, folglich Löslichkeit in Mol/l:

$$\frac{11,56 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 2 \cdot 3} = 1,28 \cdot 10^{-5}.$$

Die bereits angeführte Tabelle 6 veranschaulicht weiterhin die Abhängigkeit der Löslichkeit des Oxydes von dessen Glühdauer, wie sie die erwähnten Versuchsreihen ergaben.

Tabelle 6.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Glühdauer und Glüh-temperatur.

Stoff	Nd ₂ O ₃			Er ₂ O ₃		
Glüh-temp. in °C:	700	850	1000	850	850	850
Glüh-dauer in Min.:	30	30	30	15	30	60
Löslichk. in Mol/l:	5,61 · 10 ⁻⁶	5,75 · 10 ⁻⁶	4,15 · 10 ⁻⁶	1,72 · 10 ⁻⁵	1,28 · 10 ⁻⁵	1,26 · 10 ⁻⁵

Yttriumoxyd.

Das benutzte Yttriumoxyd, ein fein kristallines Pulver von ganz schwach gelblicher Farbe, zeigte, wie das Neodym- und die Pra-seodymoxyde, in Wasser aufgeschlemmt auch nach mehrstündigem Schütteln keinerlei Neigung, kolloidal in Lösung zu gehen.

Entsprechend einem Verbrauch an n/1000-Schwefelsäure von 7,23 cm³ für 150 cm³ Lösung (vgl. Tabelle 7 und Fig. 16) wurde sein Löslichkeitswert ermittelt zu:

$$\frac{7,23 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 2 \cdot 3} = 0,80 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l.}$$

Tabelle 7.
Löslichkeitsdaten für die Oxyde der untersuchten seltenen Erden.

Untersuchtes Oxyd:	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Dauer des Schüttelversuchs in Stunden:	6½	7	7	7	7	6½
Temp. in °C:	29	29	29	29	29	29
Zur Titration vorgelegte Menge Lösung:	65,00 cm ³ + 10,00 cm ³ n/100-H ₂ SO ₄	150 cm ³ + 14,98 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄	150 cm ³ + 10,15 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄	147 cm ³ + 10,50 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄	150 cm ³ + 15,00 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄	150 cm ³ + 15,00 cm ³ n/1000-H ₂ SO ₄
Faktor d. H ₂ SO ₄ :	0,972 · 10 ⁻²	1,135 · 10 ⁻³	2,207 · 10 ⁻³	0,981 · 10 ⁻³	5,594 · 10 ⁻³	1,015 · 10 ⁻³
Faktor d. KOH:	0,986 · 10 ⁻²	0,692 · 10 ⁻³	1,021 · 10 ⁻³	0,754 · 10 ⁻³	4,044 · 10 ⁻³	0,790 · 10 ⁻³
Zur Rücktitration benötigte Menge Kalilauge ¹⁾ in cm ³	9,37	9,50	21,40	6,93	11,83	10,12
gelöstes Oxyd in Mol/l:	1,23 · 10 ⁻⁵ (1,18 · 10 ⁻⁵) ²⁾ (1,14 · 10 ⁻⁵) ²⁾	3,9 · 10 ⁻⁶ (3,6 · 10 ⁻⁶) (3,7 · 10 ⁻⁶)	0,61 · 10 ⁻⁶ (0,65 · 10 ⁻⁶)	5,75 · 10 ⁻⁶ (6,08 · 10 ⁻⁶)	1,28 · 10 ⁻⁵ (1,19 · 10 ⁻⁵)	8,00 · 10 ⁻⁶ (8,3 · 10 ⁻⁶) (8,9 · 10 ⁻⁶)

1) Vgl. Figuren 11—16. 2) Unter Verwendung von n/1000-Lösungen ermittelt.

Versucht man die ermittelten Löslichkeitsdaten mit bekannten chemischen Eigenschaften der seltenen Erden bzw. ihrer Oxyde in Einklang zu bringen, so muß von vornherein festgestellt werden, daß eine solche Betrachtung nur mit gewissen Einschränkungen berechtigt ist. Wie im einzelnen gezeigt wurde, hängt die Löslichkeit dieser schwer löslichen Oxyde von einer Reihe äußerer Faktoren (Glühdauer, Glühtemperatur, Vorbehandlung usw.) ab, so daß die erhaltenen Ergebnisse unter Umständen falsche Schlüsse bezüglich der chemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente zur Folge haben.

Bei dem zunächst naheliegenden Vergleich der Löslichkeit mit den Basizitäten der Metalle war eine Analogie insofern zu erwarten, als mit abnehmender Basizität auch die Löslichkeiten abnehmen müßten. Aus zahlreichen Forschungsarbeiten von BODLAENDER¹⁾,

1) Die Naturw. 2 (1914), 786.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 161.

KATZ und JAMES¹⁾, JANTSCH²⁾, HEVESY³⁾ u. a. ergibt sich folgende Basizitätsreihe der untersuchten Erden:

La	Pr	Nd	Y	Er
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$

Wie die unter den einzelnen Metallen angegebenen Löslichkeitszahlen zeigen, liegt jedoch keine Übereinstimmung vor.

Dieselbe Beobachtung läßt sich auch beim Vergleich der gefundenen Löslichkeiten mit den Molekularvolumina analoger Verbindungen machen (vgl. z. B. Octohydrosulfate nach HEVESY; isomorphe Oxyde nach GOLDSCHMIDT⁴⁾). Zwischen diesen beiden Größen besteht bei isomorphen Salzen nach Ausführungen von FLATT⁵⁾ eine unmittelbare Beziehung derart, daß entsprechend der Änderung des Molekularvolumens (Gitterabstand) von einem Salz zum andern eine ebenso regelmäßig veränderte Löslichkeit eintritt. Im Fall einer Isomorphie der untersuchten Oxyde mußte daher ein analoges Verhalten der Löslichkeiten und der Molekularvolumina erkennbar sein. GOLDSCHMIDT beweist aber nun, daß eine solche Isomorphie nicht vorliegt. Im Verlauf einer Untersuchung über die Kristallstruktur der Oxyde der seltenen Erden stellt der Verfasser fest, daß z. B. La_2O_3 , Pr_2O_3 und Nd_2O_3 je nach der Glühtemperatur hexagonal oder pseudo-trigonal auftreten, während Y_2O_3 und Er_2O_3 stets regulär, Pr_6O_{11} gemischt regulär kristallisieren. Für La_2O_3 liegt der Umwandlungspunkt schätzungsweise bei 400° , für Nd_2O_3 bei 1000°C und für Pr_2O_3 bei 850° . Für die Löslichkeitsuntersuchungen lagen demnach die Oxyde in verschiedenen Kristallformen vor, wodurch zweifellos ihre Löslichkeit stark beeinflußt wird. Eine Löslichkeitsfolge, die beispielsweise mit der Basizität oder mit der Molekularvolumina-reihe übereinstimmt, war daher nicht zu erwarten.

Will man aus den gefundenen Löslichkeitszahlen für Lanthan-, Praseodym- und Neodymoxyd Schlüsse auf die Möglichkeit einer Trennung der betreffenden Metalle ziehen, so bestätigt zunächst das Ergebnis durch die geringen Löslichkeitsunterschiede die bekannten Schwierigkeiten, die sich einer Trennung vor allem von Praseodym-, und Neodymoxyd entgegenstellen. Die große Empfindlichkeit, mit

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 36 (1914), 779.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 76 (1912), 311.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 217.

⁴⁾ *Die Naturw.* 27 (1926), 629 u. Norske Videnskaps-Akademi in Oslo, J. Matem. Naturvid. Klasse 1925, No. 5.

⁵⁾ *Helv. chim. Acta* 6 (1923), 698.

der unter den gewählten Versuchsbedingungen eine Wasserstoffelektrode auch auf die kleinsten Änderungen der $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ anspricht, ließen jedoch den Gedanken aufkommen, die elektrometrische Titration als Hilfsmittel bei der Trennung der seltenen Erden durch basische Fällung zu verwenden. Vorversuche in dieser Richtung sind bereits im Gange, lassen aber noch kein abschließendes Urteil über die Aussichten des Verfahrens zu.

Zusammenfassung.

1. Die Verwendbarkeit der elektrometrischen Titration in der Alkalimetrie bzw. Acidimetrie wurde für das Gebiet stark verdünnter Lösungen nachgewiesen und die Fehlergrenzen für die Titrationsen von $n/100$ - und $n/1000$ -Lösungen zu $0,3 - 0,5 \cdot 10^{-3}$ Grammäquivalenten ermittelt.

2. Die praktische Verwertbarkeit der elektrometrischen Titration für die Löslichkeitsbestimmungen schwerlöslicher Oxyde wurde durch die Nachprüfung der bekannten Löslichkeitszahlen von Magnesium-, Aluminium- und Zinkoxyd gezeigt, wobei sich eine Zuverlässigkeit der Methode bis zu $1,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l ergab.

3. Die Untersuchungen über die Löslichkeit von Magnesiumoxyd führten zu dem Schluß, daß die Beschaffenheit des Filters und damit der Feinheitsgrad der Filtration vom ungelösten Bodenkörper einen erheblichen Einfluß auf das Ergebnis hat. Damit ist eine neue Erklärung für die Abweichung der zahlreichen bekannten Löslichkeitsdaten voneinander gefunden worden.

4. Die Löslichkeiten von Lanthanoxyd, schwarzem und grünem Praseodymoxyd, Neodymoxyd, Erbiumoxyd und Yttriumoxyd in Wasser wurden bei $29^\circ C$ ermittelt.

5. Der Einfluß der Glühtemperatur bzw. der Glühdauer auf die Löslichkeit der Oxyde wurde an einzelnen Beispielen untersucht.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. phil. Dr. E. h. OTTO RUFF möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für die wertvolle Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit aussprechen.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Dezember 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Bemerkung zu der Arbeit von A. Miethe und H. Stammreich „Gold aus Quecksilber“.

Von E. DUHME und A. LOTZ.

Zu der Arbeit von A. MIETHE und H. STAMMREICH „Bildung von Gold aus Quecksilber“ seien uns einige Bemerkungen gestattet.

Zu den Versuchen mit dem Unterbrecher ist folgendes zu bemerken: Wir hatten in einem Unterbrecher die von den Herren MIETHE und STAMMREICH (nicht ganz unseren Wünschen entsprechend) erwähnten 92 mg Gold aufgefunden und dann nach Reinigung des Unterbrechers mit Königswasser neue Goldmengen bis zu 8 mg festgestellt. Diese Versuche mußten aus den folgenden Gründen von der Beurteilung von vornherein ausgeschlossen werden: Der Versuch, die Reinigung des eisernen Unterbrechergefäßes und der Elektroden mit Königswasser vorzunehmen, war ein prinzipieller Fehler. Wenn man nämlich ein edleres Metall von einem unedleren (mit einer rauhen Sandgußoberfläche) mit Säure entfernen will, so ist das ein vergebliches Bemühen, denn immer wird sich das edlere Metall auf dem unedleren niederschlagen und an der rauhen Oberfläche festsetzen, so daß bei der Reinigung des Unterbrechers das etwa noch vorhandene Gold keineswegs quantitativ entfernt wird. Wenn man eine solche Metallfläche mit Quecksilber in Berührung bringt, so wird das Gold vom Quecksilber auch ohne Stromdurchgang aufgenommen, und im Quecksilber nachweisbar. Schlägt sich auf einer solchen Metallfläche Quecksilberdampf, wie er beim Betriebe des Unterbrechers entsteht, nieder, so wird das Gold besonders leicht von dem Quecksilber aufgenommen. Beobachtungen nach dieser Richtung hin an dem Unterbrecher hatten uns stutzig gemacht und dazu geführt, die Resultate mit aller Vorsicht zu bewerten, besonders da die Goldmengen unmittelbar nach dem Auffinden der 92 mg (mit demselben Unterbrecher) verhältnismäßig groß waren und dann rasch abnahmen. Dazu kommt noch, daß wir mit einem anderen Unterbrecher zur selben Zeit unter sonst gleichen elektrischen Bedingungen nur Goldmengen erzielen konnten, die viele

Größenordnungen kleiner waren als bei dem anderen Apparat. Es ist auffallend, daß z. B. der Quecksilberunterbrecher Nr. 1 (enthielt bei Beginn der Versuche die 92 mg) wiederholt größere Goldmengen ergeben hatte, während dagegen der Unterbrecher Nr. 2 in keinem Falle auch nur annähernd in der Größenordnung gleiche Resultate ergeben hat. Jedenfalls stimmt mit unseren Beobachtungen die Behauptung der Herren MIETHE und STAMMREICH durchaus nicht überein, daß gewisse Versuchsanordnungen fast immer positive Resultate ergeben hätten, während andere Versuchsanordnungen in den weitaus meisten Fällen negative Ergebnisse gezeigt hätten.

In diesem Zusammenhang soll noch die Bemerkung der Herren MIETHE und STAMMREICH auf S. 238 betrachtet werden: „Doppelt bedenklich erscheint eine solche Auswahl, wenn von der Ausschaltung solche Versuche betroffen werden, denen man zur Zeit ihrer Durchführung volles Vertrauen entgegengebracht hat und auf die man weiter baute. Auch uns sind diese Versuche damals als unzweideutige Ergebnisse bekannt gegeben worden“ Demgegenüber müssen wir darauf hinweisen, daß wir sofort bei Mitteilung unserer auffallenden Ergebnisse starke Zweifel an der Beweiskraft dieser Ergebnisse äußerten. Diese Zweifel sind auch in unseren Protokollen ausgesprochen. Wir haben auch im weiteren Verlauf der Versuche wiederholt zum Ausdruck gebracht, daß „wirklich greifbare Ergebnisse nicht vorliegen“; daß wir ferner die „Grundbedingungen für das Zustandekommen der Umwandlung von Quecksilber in Gold noch gar nicht kennen“, und daß es sich um eine „ganz unfertige Sache handelt und wir noch sehr im Dunkeln tappen“. Das ist Herrn MIETHE auch mehrere Wochen vor seinem in der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 15. Juni 1925 gehaltenen Vortrag schriftlich bekanntgegeben worden.

Wenn wir andererseits auf diesen Versuchen weiter gebaut haben, so schien uns eben der Weg, auf dem wir waren, noch nicht sicher genug für eine endgültige Entscheidung und wir suchten deshalb neue Wege, um schneller zum Ziel zu kommen. Auf S. 236 beklagen sich die Herren MIETHE und STAMMREICH, daß ihnen nie eine Mitteilung von einer Zurückstellung der Quecksilberproben gemacht worden wäre. Zu diesem Punkte möchten wir folgendes zwecks Klarstellung bemerken: Wir haben es für eine wissenschaftlich selbstverständliche Pflicht gehalten, daß Quecksilberproben für eine spätere Nachprüfung aufbewahrt werden. Es dürfte wohl auch

Herrn STAMMREICH bei seinen häufigen Besuchen in unserem Laboratorium nicht entgangen sein, daß wir uns allmählich eine größere Sammlung von Quecksilber zugelegt hatten. Daß wir dabei an die spätere „Alterungshypothese“ nicht gedacht hatten, ist selbstverständlich. Die Hypothese von der Alterung goldhaltigen Quecksilbers wurde erst aufgestellt, als sich in den aufbewahrten Proben Gold nachweisen ließ und wir unsere früheren Analysenresultate nicht alle für falsch ansehen wollten. Die Hypothese ist im übrigen unabhängig von uns schon durch Beobachtungen von W. VENATOR¹⁾ gestützt, die während der Drucklegung unserer Arbeit veröffentlicht worden sind. Alle unsere Beobachtungen müssen einen Unbefangenen argwöhnisch machen und zur Vorsicht mahnen gegenüber der Annahme der Entstehung von Gold aus Quecksilber.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die einzige „Proportionalität“, die wir bei unseren Umwandlungsversuchen beobachtet haben, folgende ist: Mit zunehmender Erkenntnis und Ausschaltung von Fehlerquellen bei der Anstellung unserer Versuche nahm die aufgefundene Goldmenge ab.

¹⁾ Z. angew. Chem. 39 (1926), 229.

Berlin-Siemensstadt, Wissenschaftlich-technisches Laboratorium,
24. Januar 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Februar 1927.

Pyrochemische Daniell- und Gleichgewichtsketten.

Von R. LORENZ und F. OPPENHEIMER.

Mit 5 Figuren im Text.

Einleitung.

Im Anschluß an Untersuchungen über Gleichgewichte zwischen Metallen und ihren Chloriden im Schmelzfluß, die von R. LORENZ, W. FRAENKEL und ihren Schülern¹⁾ in den letzten Jahren durchgeführt wurden, kamen in der nachfolgenden Arbeit eine Reihe von elektrochemischen Untersuchungen zur Ausführung, die das Ziel hatten, außer den pyrochemischen Daniellketten die elektromotorische Kraft einer neuartigen Kombination zu bestimmen, deren eine Elektrode die Metallphase eines derartigen Gleichgewichts in Berührung mit der entsprechenden Salzphase, und deren andere Elektrode eines der bei dem Gleichgewicht beteiligten Metalle in Berührung mit seinem Chlorid ist. Diese Ketten wollen wir als Gleichgewichtsketten bezeichnen.

Der Zusammenhang zwischen der EMK. dieser Ketten und den Gleichgewichten wurde kürzlich von R. LORENZ in Gemeinschaft mit J. J. VAN LAAR in einer Arbeit „Theorie der galvanischen Stromerzeugung kondensierter Systeme“²⁾ entwickelt. Diese Theorie gibt uns die Möglichkeit, aus den bekannten Gleichgewichten die EMK. solcher Ketten zu berechnen, und andererseits können wir aus den Messungen dieser Ketten die aus der Kombination der VAN DER

¹⁾ R. LORENZ, R. FRAENKEL u. I. SILBERSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 131 (1923), 247; R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 134 (1924), 105; R. LORENZ, W. FRAENKEL u. I. SILBERSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 137 (1924), 204; R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 138 (1924), 285; R. LORENZ, *Z. Elektrochem.* 15/16 (1924), 371; J. J. VAN LAAR u. R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 145 (1925), 239; R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1925), 99; R. LORENZ, *Z. angew. Chem.* Heft 4 (1926), 39. Jahrgang S. 88; R. LORENZ, „Die Naturwissenschaften“ 14. Jahrg. Heft 5, S. 81; R. LORENZ u. J. J. VAN LAAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1926), 329; R. LORENZ u. M. MANNHEIMER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1926), 343; R. LORENZ u. J. J. VAN LAAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 331; M. GANZ, Dissertation Frankfurt a. M. 1925.

²⁾ J. J. VAN LAAR u. R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 331.

WAALS'schen Größen a und b gebildeten Konstanten des neuen Massenwirkungsgesetzes für kondensierte und zweiphasige Systeme, welches die erwähnten Gleichgewichte befriedigend wiedergibt, kontrollieren.

Apparatur.

Messungen von Ketten, aufgebaut aus geschmolzenen Metallen und Salzen, sind schon vor längerer Zeit von R. LORENZ und seinen Schülern vorgenommen worden¹⁾, so daß bei der vorliegenden Arbeit im wesentlichen auf die hierbei gewonnenen Erfahrungen Bezug genommen werden konnte, mit nur geringen Änderungen hauptsächlich technischer Natur.

Die Meßapparatur war so eingerichtet, daß sowohl die Temperatur der Kette als auch ihre EMK. mit demselben Spiegelgalvanometer gemessen werden konnte. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium von HERAEUS, das in der üblichen Weise von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliert und der Sicherheit halber mit einem von der Reichsanstalt besonders geeichten Normalthermoelement (Eichschein) verglichen wurde. Außerdem wurde es noch mit bekannten Fixpunkten, nämlich den Schmelzpunkten von Blei ($327,4^{\circ}$), Zink ($419,4^{\circ}$), Antimon (630°) und Kochsalz (800°) nachgeeicht. Beide Eichungen erwiesen sich innerhalb der verlangten Versuchsgenauigkeit als hinreichend übereinstimmend. Die Thermokraft und die EMK. der Kette wurden zum größten Teil durch Teilspannungen eines über einen größeren Widerstand geschlossenen Bleiakкумуляtors kompensiert, dessen Spannung dauernd mit der eines Weston-Normalelementes verglichen wurde. Die Kette befand sich in einem hellen und durchsichtigen Quarzglasrohr von 35 cm Länge und 4 cm Durchmesser, das zur Aufnahme des Zwischenelektrolyten diente. Röhren aus Jenaer Verbrennungsglas konnten nicht verwandt werden, weil sie sich bei 800° unter dem Gewicht des Inhaltes deformierten. Die Gefäße, die zur Aufnahme der Metalle und der Elektroden dienen sollten, bestanden anfänglich aus Glasröhren (Jenaer Hartglas) von 32 cm Länge und 11 mm Durchmesser, die an einem Ende geschlossen waren und in $3\frac{1}{2}$ cm Entfernung vom Boden eine seitliche Öffnung von etwa 0,2 mm Weite besaßen; am Boden dieser Gefäße, die wir Elektrodenröhren nennen wollen, befand sich das geschmolzene Metall von seinem Salz bis zur Höhe der seitlichen

¹⁾ R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze III, Halle a. S. 1905.

Öffnung⁹ überschichtet. In das Metall hinein tauchte ein durch eine Glasröhre isolierter Kohle- oder Graphitstab von 40 cm Länge und 4 mm Dicke. Später wurde, um zu verhindern, daß das als Zwischenelektrolyt dienende Salz durch die seitliche Öffnung in das Metallchlorid hineindiffundierte, an die seitliche Öffnung ein U-förmiges Capillarröhrchen angeschmolzen, das mit einer kleinen Erweiterung versehen und in eine feine Spitze ausgezogen war (s. Fig. 1.).

Zur Erhitzung diente ein Kreuzofen nach LORENZ aus einem vertikalen Mannesmann-Stahlrohr von 90 cm Länge und 5 cm lichter Weite. Das zum Durchsehen bestimmte horizontale Rohr war 70 cm lang und 2 cm weit.

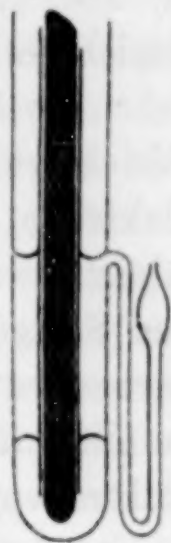


Fig. 1.

Versuchsgang.

Das Zwischenelektrolytgefäß aus hellem, durchsichtigem Quarzglas wurde mit dem spezifisch leichteren der beiden Salze als Zwischenelektrolyt gefüllt, und zwar bis zu einer Höhe, daß die Schmelze gerade an die seitlichen Löcher der auf den Boden des Gefäßes stehenden Elektrodenröhrchen reichte, — diese Salzmenge wurde nach Auswägen des zur Verfügung stehenden Volumens mit Wasser aus den bekannten Dichten der geschmolzenen Salze bestimmt. Bei einigen Messungsserien wurde, um ein eventuelles Vermischen der verschiedenen Salze auszuschalten, ein eutektisches Gemisch von KCl, LiCl oder KCl, NaCl als Zwischenelektrolyt benutzt. Doch schlugen diese Versuche fehl, da sich diese eutektischen Gemische auch sehr leicht mit den verwandten Metallchloriden mischen. Um eine Diffusion völlig unschädlich zu machen, müssen Elektrodenröhrchen aus porösem Porzellanmaterial oder eine vorher beschriebene Anordnung verwandt werden.

In die Elektrodenröhrchen kam ein Stück des Metalles (purissimum von MERCK) und darüber das entsprechende, sorgfältig gereinigte Chlorid. Die bis auf ein feines Spitzchen mit einem ganz dicht anliegenden Glasrohr isolierte Kohle wurde in das Elektrodenrohr eingesetzt, und dieses nun in einem kleinen elektrischen Hilfs- ofen bis zum Schmelzen der Substanz erhitzt. Dann wurden die Elektrodenröhrchen, deren Inhalt sich auf das Niveau der seitlichen Öffnungen eingestellt hatte, durch die für sie vorgesehenen Bohrungen des Asbestschieferdeckels, der zur Vermeidung von Wärmekonvektions-

WAALS'schen Größen a und b gebildeten Konstanten des neuen Massenwirkungsgesetzes für kondensierte und zweiphasige Systeme, welches die erwähnten Gleichgewichte befriedigend wiedergibt, kontrollieren.

Apparatur.

Messungen von Ketten, aufgebaut aus geschmolzenen Metallen und Salzen, sind schon vor längerer Zeit von R. LORENZ und seinen Schülern vorgenommen worden¹⁾, so daß bei der vorliegenden Arbeit im wesentlichen auf die hierbei gewonnenen Erfahrungen Bezug genommen werden konnte, mit nur geringen Änderungen hauptsächlich technischer Natur.

Die Meßapparatur war so eingerichtet, daß sowohl die Temperatur der Kette als auch ihre EMK. mit demselben Spiegelgalvanometer gemessen werden konnte. Zur Temperaturmessung diente ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium von HERAEUS, das in der üblichen Weise von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliert und der Sicherheit halber mit einem von der Reichsanstalt besonders geeichten Normalthermoelement (Eichschein) verglichen wurde. Außerdem wurde es noch mit bekannten Fixpunkten, nämlich den Schmelzpunkten von Blei (327,4°), Zink (419,4°), Antimon (630°) und Kochsalz (800°) nachgeeicht. Beide Eichungen erwiesen sich innerhalb der verlangten Versuchsgenauigkeit als hinreichend übereinstimmend. Die Thermokraft und die EMK. der Kette wurden zum größten Teil durch Teilspannungen eines über einen größeren Widerstand geschlossenen Bleiakкумуляtors kompensiert, dessen Spannung dauernd mit der eines Weston-Normalelementes verglichen wurde. Die Kette befand sich in einem hellen und durchsichtigen Quarzglasrohr von 35 cm Länge und 4 cm Durchmesser, das zur Aufnahme des Zwischenelektrolyten diente. Röhren aus Jenaer Verbrennungsglas konnten nicht verwandt werden, weil sie sich bei 800° unter dem Gewicht des Inhaltes deformierten. Die Gefäße, die zur Aufnahme der Metalle und der Elektroden dienen sollten, bestanden anfänglich aus Glasröhren (Jenaer Hartglas) von 32 cm Länge und 11 mm Durchmesser, die an einem Ende geschlossen waren und in 3½ cm Entfernung vom Boden eine seitliche Öffnung von etwa 0,2 mm Weite besaßen; am Boden dieser Gefäße, die wir Elektrodenröhren nennen wollen, befand sich das geschmolzene Metall von seinem Salz bis zur Höhe der seitlichen

¹⁾ R. LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze III, Halle a. S. 1905.

Öffnung⁹ überschichtet. In das Metall hinein tauchte ein durch eine Glasröhre isolierter Kohle- oder Graphitstab von 40 cm Länge und 4 mm Dicke. Später wurde, um zu verhindern, daß das als Zwischenelektrolyt dienende Salz durch die seitliche Öffnung in das Metallchlorid hineindiffundierte, an die seitliche Öffnung ein U-förmiges Capillarröhrchen angeschmolzen, das mit einer kleinen Erweiterung versehen und in eine feine Spitze ausgezogen war (s. Fig. 1.).

Zur Erhitzung diente ein Kreuzofen nach LORENZ aus einem vertikalen Mannesmann-Stahlrohr von 90 cm Länge und 5 cm lichter Weite. Das zum Durchsehen bestimmte horizontale Rohr war 70 cm lang und 2 cm weit.

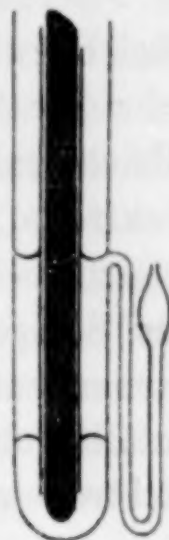


Fig. 1.

Versuchsgang.

Das Zwischenelektrolytgefäß aus hellem, durchsichtigem Quarzglas wurde mit dem spezifisch leichteren der beiden Salze als Zwischenelektrolyt gefüllt, und zwar bis zu einer Höhe, daß die Schmelze gerade an die seitlichen Löcher der auf den Boden des Gefäßes stehenden Elektrodenröhrchen reichte, — diese Salzmenge wurde nach Auswägen des zur Verfügung stehenden Volumens mit Wasser aus den bekannten Dichten der geschmolzenen Salze bestimmt. Bei einigen Messungsserien wurde, um ein eventuelles Vermischen der verschiedenen Salze auszuschalten, ein eutektisches Gemisch von KCl, LiCl oder KCl, NaCl als Zwischenelektrolyt benutzt. Doch schlugen diese Versuche fehl, da sich diese eutektischen Gemische auch sehr leicht mit den verwandten Metallchloriden mischen. Um eine Diffusion völlig unschädlich zu machen, müssen Elektrodenröhrchen aus porösem Porzellanmaterial oder eine vorher beschriebene Anordnung verwandt werden.

In die Elektrodenröhrchen kam ein Stück des Metalles (purissimum von MERCK) und darüber das entsprechende, sorgfältig gereinigte Chlorid. Die bis auf ein feines Spitzchen mit einem ganz dicht anliegenden Glasrohr isolierte Kohle wurde in das Elektrodenrohr eingesetzt, und dieses nun in einem kleinen elektrischen Hilfs-Ofen bis zum Schmelzen der Substanz erhitzt. Dann wurden die Elektrodenröhrchen, deren Inhalt sich auf das Niveau der seitlichen Öffnungen eingestellt hatte, durch die für sie vorgesehenen Bohrungen des Asbestschieferdeckels, der zur Vermeidung von Wärmekonvektions-

strömungen das Zwischenelektrolytgefäß verschloß, gesteckt, und mit der Meßapparatur verbunden.

Bei den Ketten, deren eine Elektrode ein schmelzflüssiges Gleichgewicht darstellt (Gleichgewichtsketten), wurde in das Hauptrohr die Salzschnmelze des Gleichgewichts gebracht und die Blei/Bleichlorid- bzw. Cadmium-/Cadmiumchlorid-Elektrode (Vergleichselektrode) in der eben beschriebenen Weise eingesetzt. In das Gleichgewichtselektrodenröhrchen wurde das der Zusammensetzung des Salzgemisches entsprechende, aus den SILBERSTEIN'schen¹⁾ Versuchen entnommene Gemisch der Feilspäne der beiden Metalle eingefüllt, und die Kohlezuführung eingesetzt. Das Gleichgewichtselektrodenröhrchen mußte dann direkt in die schmelzflüssige Gleichgewichtsschnmelze eingetaucht werden, die durch die seitliche Öffnung eindrang und das Metall unter Vermeidung jeder Oxydation und der damit verbundenen Änderung des sonst genau bekannten Gleichgewichts zum Schmelzen brachte. Es war schwer, eine Glassorte zu finden, die eine unmittelbare Erhitzung von Zimmertemperatur auf Rotglut gestattete. Nach langen Versuchen fanden wir in einem quarzhaltigen böhmischen Hartglas das Elektrodenmaterial, das diese Belastung vertrug.

Bei den Daniellketten, deren eine Elektrode Zinn/Zinnchlorür war, trat der Übelstand auf, daß das Zinnchlorür, das bei den notwendigen Versuchstemperaturen schon einen beträchtlichen Dampfdruck besitzt, an der Luft stark rauchte und Wasserdampf unter Zersetzung anzog, wodurch die EMK.-Bestimmungen unmöglich wurden. Aus diesem Grunde wurden die hierzu verwandten Elektrodenröhrchen oben zugeschmolzen, vorher wurde das Isolationsrohr für die Kohlezuführung an den Boden des Elektrodenröhrchens kommunizierend angeblasen und das Metall vor Einfüllen des Salzes unter Darüberleiten eines gelinden Stickstoffstromes durch das noch offene Elektrodenröhrchen erstmalig geschmolzen, damit später keine Vermischung mit dem Salz stattfinden konnte. Die spezifischen Gewichte von Zinn (6,9) und Zinnchlorür (3,3) bei 300° sind zu einer raschen Entmischung nicht hinreichend verschieden. Dann wurde das Zinnchlorür nach Erstarren des Metalles eingefüllt und zwar so viel, daß es nach dem Schmelzen bis zur Höhe der seitlichen Öffnung reichte, und das Elektrodenrohr oben zugeschmolzen.

Bei den ersten Messungsserien wurde von den höchsten, in Betracht kommenden Temperaturen ausgegangen und langsam ab-

¹⁾ l. c. 1.

gekühlt — 3° pro Min. — und die EMK. der Kette und ihre Temperatur in Intervallen von $\frac{1}{2}$ Min. zwischen jeder Beobachtung abwechselnd gemessen. Da wegen des großen Volumens des die Wärme nicht sehr gut leitenden Salzes die Temperatur der Kette nicht exakt definiert ist, wurde später die Kette schrittweise um je 30° abgekühlt und an jedem Temperaturpunkt etwa 10 Min. lang der Temperatúrausgleich abgewartet, bevor die EMK.-Ablesung geschah. Bei einigen Versuchen wurde durch qualitative Analyse eine Vermischung der Elektrolyte festgestellt, und auf diese Weise eine abnorme Abnahme der EMK. mit der Zeit, die sonst stundenlang konstant war, aufgeklärt; als ein vorzügliches Mittel zur Ausschaltung dieser Fehlerquelle, der Elektrolytvermischung, erwiesen sich die bereits oben erwähnten seitlichen Capillaransätze an die Elektrodenröhrchen. Da die Niveauhöhe der Schmelze im Hauptrohr und in den Elektrodenröhrchen wahrscheinlich doch nicht ganz exakt übereinstimmten, wurden die U-förmigen Capillarröhrchen mit einer kleinen Erweiterung versehen, so daß bei Ausgleich von Niveaudifferenzen der Zwischenelektrolyt nicht in das Elektrodenröhrchen gelangen konnte.

Der Kreuzofen war mit Chromnickeldraht umwickelt und, um Wärmeableitung möglichst zu vermeiden, von einem großen, mit Magnesia usta gefüllten Kasten umgeben. Er erlaubte für einige Zeit eine Erhitzung bis 900° und ließ sich bei 700° auf $2-3^{\circ}$ bequem konstant halten. Das zum Durchsehen bestimmte horizontale Rohr des Kreuzofens war zur Vermeidung zu starker Wärmeableitung durch Konvektion an beiden Enden mit Glimmerscheiben gut verschlossen.

Das Schutzzöhrchen des Thermoelements war in den Zwischenelektrolyten der Kette getaucht.

Vorbereitung der Salze.

Alle benutzten Chloride zeigten die bekannten von R. LORENZ und seinen Schülern näher untersuchten Erscheinungen der Hydrolyse und als Folge davon die Erscheinung des sogenannten Alterns, zu deren Verhinderung beim Cadmiumchlorid die von S. GRÜNAUER¹⁾ ausgearbeitete Methode benutzt wurde.

In den aus schwer schmelzbarem Glas — später Quarzglas zwecks Vermeidung des Springens der Schliffe — hergestellten

¹⁾ SIEGFR. GRÜNAUER, *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 389.

Dehydratisator wird das in einem Minimum konzentrierter Salzsäure gelöste Chlorid gebracht und unter Hindurchleiten eines mäßigen Stromes von trockenem Chlorwasserstoff ungefähr 10 Stunden bei einer Temperatur von etwa 130° gehalten, bis sich der Inhalt des Dehydratisators nach Verflüchtigung der Flüssigkeit in eine weiße Masse verwandelt hatte, die nun unter einem etwas kräftigeren Chlorwasserstoffstrom langsam zum Schmelzen gebracht und bei 600° von den letzten Spuren Wasser befreit wurde. Dieses Produkt ergab eine wasserklare Schmelze, und eine Bleibestimmung als Bleisulfat ergab einen Bleigehalt von $99,7\%$.

Geschmolzenes, wasserfreies reines Zinnchlorür ist im Handel nicht zu haben. Als Ausgangsmaterial kam daher zunächst nur reinstes kristallisiertes Zinnchlorür in Frage, bei dem aber die eben beschriebene Entwässerungsmethode versagte. Denn Zinnchlorür gibt selbst im Salzsäurestrom, auf Rotglut erhitzt, sein Kristallwasser nur unvollständig ab; deshalb wurde die GRÜNAUER'sche Methode mit dem von BILTZ öfters angewandten Verfahren, der Destillation der Salze im Vakuum kombiniert. Das nach der GRÜNAUER'schen Methode vorbehandelte Salz wird ungefähr 2 Stunden bei 500° gehalten und dann weiter bis zu dem Siedepunkte des Zinnchlorürs (610°) erhitzt, bei dem es im lebhaften Salzsäurestrom in eine mit Asbestschiefer und MARQUARDT'scher Masse gedichtete Vorlage hinein destilliert wurde (s. Fig.). Die Analyse ergab anfänglich eine Reinheit von $99,0\%$, die bis auf $99,5\%$ gesteigert werden konnte.

Versuchsergebnisse.

Um experimentelle Geschicklichkeit und Erfahrung zu erlangen und gleichzeitig die Apparatur zu überprüfen, wurde als erste Versuchsreihe die Daniellkette $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ gewählt. Diese Kette ist bereits früher von R. LORENZ und seinen Schülern gemessen worden. LORENZ gibt an:

t in $^{\circ}$	EMK.	
600	0,319	Volt Lochröhrchen, Zwischenelektrolyt PbCl_2
700	0,286	" " "
600	0,312	" " " äquimolekulares
700	0,275	" " " Gemisch KCl u. LiCl

Hier wurde genau nach dem Versuchsgang von R. LORENZ verfahren und gefunden:

t in $^{\circ}$	EMK.	
600	0,310	Volt Lochröhrchen, Zwischenelektrolyt PbCl_2
700	0,290	" " " "

Tabelle 1 enthält die Messungen der Daniellkette Blei-Bleichlorid/Cadmiumchlorid/Cadmium, und zwar sind in Tabelle 1a die letzten 12 Meßprotokolle dieser Kette und der daraus berechnete Mittelwert der Daniellkette angegeben; Tabelle 1b enthält nur 2 Versuche, die zuletzt mit größter Sorgfalt und bei größerer experimenteller Erfahrung mit allerreinsten Metallen und Salzen ausgeführt worden sind. Bei allen diesen Messungen wurden Lochröhrchen aus Jenaer Verbrennungsglas verwandt, und es wurde genau nach dem oben beschriebenen Versuchsgang verfahren. In der Tabelle sind die EMK.-Werte der Daniellkette nur bei zwei Temperaturen angegeben, am Anfang und Ende unserer Abkühlungskurve; t_1 , t_2 sind die Temperaturpunkte, zu denen E_1 und E_2 in Millivolt angegeben gehören. Man kann aus diesen beiden Werten genügend sicher die Abhängigkeit des EMK.-Wertes von der Temperatur ersehen, und es erübrigte sich, noch weitere Punkte anzugeben, da graphisch aufgetragen, die Abhängigkeit der Kette von der Temperatur durch eine gerade Linie dargestellt wird.

Tabelle 1a.

Nr.	t_1 °C	E_1 mV	t_2 °C	E_2 mV	Bemerkungen
1	700	138	600	130	Das verwandte Glas wird sehr stark angegriffen, die Analyse und die ultramikroskopische Untersuchung ergab, daß Cadmiumsilicat gebildet und auch metallisches Cadmium abgeschieden wurde.
2	700	137	600	129	
3	700	143	600	132	
4	700	144,3	600	134	
5	700	130	600	129	
6	700	132	600	129	
7	700	162,1	600	145,5	
8	700	157	600	147,0	
9	700	146	600	134	
10	700	125	600	129	
11	700	127,1	600	123	
12	700	132,2	600	124	
Mittelwert	700	140,3	600	130,2	Für E_1 beträgt der mittl. Fehler ± 4 mV, und für E_2 ± 3 mV.

Tabelle 1b.

Nr.	t_1 °C	E_1 mV	t_2 °C	E_2 mV	Bemerkungen
21	700	139	600	132	Kohlestäbe besonders gut isoliert, größte Sorgfalt! Röhrchen mit seitlichem capillarem Ansatz, Diffusion völlig vermieden.
60	650	143	600	131	

Da sich die Diffusion der Salze bei den Lochröhrchen, wie oben angegeben, nur auf etwas umständliche Art auf ein Minimum beschränken läßt, wurden Versuche unternommen, andere Elektrodenröhrchen statt der Lochröhrchen zu benutzen. Angewandt wurden Röhrchen aus unten unglasiertem Porzellan und aus Pukalmasse; wir benutzen auch Röhrchen aus den verschiedensten schwer schmelzbaren Glassorten ohne Loch; TAMMANN¹⁾ hat Ketten aufgebaut, in denen die Elektrolyte durch eine bei den in Frage kommenden hohen Temperaturen leitende Glaswand getrennt wurden.

Tabelle 2 gibt die Resultate dieser Versuche wieder. Wir sehen daraus, daß die Röhrchen aus porösem Porzellanmaterial mit den früheren Ketten übereinstimmende Werte liefern, allerdings mit der Einschränkung, daß die Poren dieser Röhrchen mit der Schmelze gefüllt sein müssen. Die Versuche mit Röhrchen ohne Loch aus schwer schmelzbaren Gläsern geben teilweise auch mit den früheren Versuchen übereinstimmende Resultate; doch ist die Reproduzierbarkeit gering, und einige Versuche fallen ohne jeden ersichtlichen Grund ganz aus dem Rahmen heraus. Bei diesen Versuchen war das Metall direkt mit der Glaswand in Berührung; deshalb ist es als wahrscheinlich anzunehmen, daß das Metall gegenüber dem Chlorid des zweiten Metalles direkt eine elektromotorische Kraft gab, wobei das Glas als Zwischenelektrolyt wirkte. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, benutzten wir bei einer Reihe von Versuchen, die sich auch in Tabelle 3 aufgezeichnet finden, Röhrchen ohne Loch (R. o. L.) von 2,4 cm lichter Weite, in denen ein Glaslöffel hing, in dem sich das Metall befand. Der Löffel hängt in der Schmelze, und das Metall ist völlig von seinem schmelzflüssigen Chlorid umgeben. Wie aus der Tabelle ersichtlich, stimmen die Werte dieser Versuche gut mit denen von Tabelle 1 überein. Wir haben daher hier eine Methode, die dann stets in Anwendung zu bringen ist, wenn sich die Salze der Kette sehr leicht vermischen. Dann bringt Tabelle 2 noch Versuche, die als Zwischenelektrolyten ein Eutektikum anderer Chloride benutzten. Hier trat eine solch starke Vermischung auf, daß die Werte mit Lochröhrchen absolut unbrauchbar sind. Wandten wir dann jedoch Röhrchen ohne Loch mit Löffel an, so kamen wir zu Ergebnissen, die mit den früheren Werten ziemlich identisch sind. Die Versuche sind wieder bei zwei Temperaturen angegeben. t_1 und t_2 sind die Temperaturpunkte, deren Meßresultate E_1 und E_2 sind.

¹⁾ TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **133** (1924), 267.

Tabelle 2.

Nr.	t_1 °C	E_1 mV	t_2 °C	E_2 mV	Bemerkungen
19	700	72	600	67	Porzell. Röhrch., unten unglas. Poren mit Luft gefüllt.
18	700	82	600	78	Röhrch. a. Pukalmasse, Poren m. Luft gefüllt.
29	700	130	600	120	Porzell. Röhrch., unten unglas., Poren durch Hineinsaugen d. Schmelze gefüllt.
47	700	143	600	137	Pukalmasse, Poren durch Hineinsaugen der Schmelze gefüllt.
16	700	131	600	118	R. o. L., Jenaer Verbrennungsglas.
17	700	153	600	110	" " Durowachsglas.
20	600	200	520	166	" " Hartglas.
21	700	139	600	132	" " Verbrennungsglas.
53	700	142	600	128	" " "
54	700	161	600	147	" " "
55	700	148	600	141	" " "
56	700	143	600	140	" " "
22	700	173	600	140	" " Hartglas; d. Glas wird sehr stark angegriffen.
23	650	170	600	157	R. o. L., Jenaer Geräteglas stark angegriffen.
24	700	230	600	201	" " Durowachsglas.
25	700	204	600	167	" " Maschinenglas.
26	650	157,8	600	149,5	" " Dünnes Geräteglas.
					Zwisch.-Elektrolyt $\frac{60}{40}\%$ Mol $\frac{\text{LiCl}}{\text{KCl}}$
27	700	148	600	131	R. o. L., Dickwand. Jen. Verbrennungsglas.
28			600	133,7	" " Böhmisches Hartglas.
63	700	140	600	133	" " mit Löffel, Jen. Verbrennungsglas.
64	700	142	600	130	" " "
65	700	141	600	132	" " "
66	750	149	600	138	" " "
52	700	225	600	210	Lochröhrchen. 40% Mol KCl
					" " Zwisch.-Elektr. 60% " LiCl
68	700	279	600	275	" " 50% " NaCl
					{starke Vermischung! . . . 50% " KCl
71	700	142	600	131	R. o. L. mit Löffel.
					Zwischenelektrolyt . . . 50% " NaCl
					" " . . . 50% " KCl

In Tabelle 3a finden sich die Messungen der Gleichgewichtsketten Pb/PbCl_2 gegen Pb/PbCl_2 oder Cd/CdCl_2 . Die Versuche wurden genau nach der oben Seite 186 beschriebenen Versuchsanordnung ausgeführt. Tabelle 3a gibt die Gleichgewichtsketten mit Blei/Bleichlorid als Vergleichselektrode und dieselben Gleichgewichtsketten gegen die Cadmium/Cadmiumchlorid-Vergleichselektrode. Die Gleichgewichte sind nach der SILBERSTEIN'schen¹⁾ Gleichgewichtskurve eingewogen. Der EMK.-Wert stellte sich bei den einzelnen Ketten verschieden rasch ein. Sehr langsame Einstellung scheint darauf hinzuweisen, daß die bei der Herstellung der Gemische zu-

¹⁾ l. c.

grunde gelegte Gleichgewichtskurve an diesen Stellen dem Gleichgewicht nicht ganz genau entspricht. Es wurden deshalb nur solche Punkte gemessen, bei denen die Konstanz des EMK.-Wertes nach wenigen Minuten eintrat.

Tabelle 3a.

Nr.	x Mol-% Pb	y Mol-% PbCl ₂	t° C	Vergleichselektrode		$E_1 + E_2$
				E_1 Pb/PbCl ₂ mV	E_2 Cd/CdCl ₂ mV	
1	0,711	0,0104	600	110	16	126
2	0,739	0,0251	600	104,8	24,6	129,4
3	0,799	0,0680	600	92	36	128
4	0,860	0,125	600	81,4	52	133,4
5	0,875	0,152	580	70	63	133
6	0,889	0,176	570	65,7	67,1	132,8
7	0,91	0,225	540	61	70,2	131,2
8	0,934	0,30	500	52	76,3	128,3
9	0,9565	0,45	600	40	89,3	129,3
10	0,9664	0,55	600	30,1	98,2	128,3
11	0,975	0,655	500	23	105,2	118,2
12	0,9813	0,75	600	18,7	112,3	131
13	0,985	0,85	550	12,1	120,4	132,5
14	0,9885	0,05	600	2,1	123,9	126

Mittlerer Fehler der Resultate im Mittel ± 4 mV.

Das Glas wird von den Gleichgewichtsschmelzen nicht angegriffen. Man ersieht aus den Ergebnissen, daß, wenn man die E -Werte gegen die beiden Vergleichselektroden addiert, man zu einem Wert kommt, der innerhalb der Versuchsfehler identisch ist mit dem der Daniellkette Blei/Bleichlorid Cadmium/Cadmiumchlorid.

Tabelle 3b enthält die nach der LORENZ-VAN-LAAR'schen für Daniellketten abgeleiteten Gleichung berechneten Werte. x und y sind aus einer von LORENZ und MANNHEIMER¹⁾ theoretisch berechneten Kurve entnommen. Zur Berechnung der EMK. E_D der Daniellkette verwandten wir die aus der LORENZ-VAN-LAAR'schen Theorie folgende Formel

$$E_D = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{\lg^{10} K}{0,4343} = \frac{8,3 \cdot 870}{2 \cdot 96500} \cdot \frac{2,094}{0,4343} = 0,180 \text{ Volt.}$$

Um die Gleichgewichtsketten ausrechnen zu können, brauchten wir die Formel in folgender Form:

$$E_{\text{Cl/Pb}} = \frac{RT}{nF \cdot 0,4343} (\lg^{10} x - \lg^{10} y + u_2 \lg e - u_4 \lg e).$$

¹⁾ J. J. VAN LAAR u. R. LORENZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 151 (1926), 331; LORENZ u. MANNHEIMER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1926), 343.

Darin ist

$$u_2 \lg e = B \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}; u_4 \lg e = B' \frac{(1-y)^2}{(1+r')(1+r'y)^2}$$

mit den Konstanten¹⁾

$$t = 600^\circ, \lg^{10} K = 2,094, r = 0,416, r' = -0,128, \\ B = -1,565, B' = -0,1697.$$

Tabelle 3b.

Nr.	x	y	E	Bemerkungen
1	0,00	0,023	0,180 Volt	
2	0,660	0,023	0,103 "	
3	0,720	0,035	0,093 "	
4	0,780	0,062	0,077 "	
5	0,840	0,103	0,063 "	
6	0,900	0,202	0,043 "	
7	0,940	0,360	0,028 "	
8	0,960	0,511	0,019 "	
9	0,980	0,739	0,009 "	
10	1,00		0,000 "	

In Tabelle 4 finden sich die Werte der Daniellketten Zinn/Zinnchlorür/Bleichlorid/Blei — Zinn/Zinnchlorür/Cadmiumchlorid/Cadmium und Thallium/Thallochlorid/Cadmiumchlorid/Cadmium.

Die Meßmethode der Zinn-Daniellketten ist oben Seite 186 beschrieben. Die Zinn/Bleikette ergab gut reproduzierbare Werte mit kleinem mittlerem Fehler. Die Zinn/Cadmium-Kette dagegen ergab Werte, die nur schwer reproduzierbar waren und innerhalb weiter Grenzen zusammenlagen. Das kam hauptsächlich daher, daß die Kette, um alle Bestandteile schmelzflüssig zu haben (Schmelzpunkt des Cadmiumchlorids 565°), sehr hoch erhitzt werden mußte, beinahe bis an den Siedepunkt des Zinnchlorürs (605°).

Beim Thallium trat die Schwierigkeit auf, daß das Metall sich sehr leicht oxydiert und selbst unter wasserfreistem Benzol vom Oxyd befreit, sich sofort wieder beschlägt. Deshalb wurde in dem Elektrodenröhrchen durch Elektrolyse unter der Thallochloridschmelze oberflächlich reines Thalliummetall auf dem schwach angelaufenen Thallium abgeschieden. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß möglichst wenig Thallichlorid entsteht, was durch große Stromdichte bei der geringen Menge des abzuscheidenden Metalles leicht zu erreichen ist.

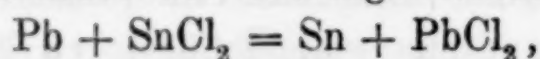
¹⁾ R. LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 285.

Tabelle 4.

Daniellkette	t_1 °C	E_1 mV	t_2 °C	E_2 mV	Bemerkungen
Sn/SnCl ₂ Pb/PbCl ₂					
Nr. 81	580	31,5	520	33	Lochröhrchen mit seidl. Ansatz für die Kohle. Zinnelektrode oben zugeschmolzen. Zwischenelektrolyt Bleichlorid ohne Loch mit seidl. Ansatz für die Kohle, oben zugeschmolzen.
82	570	27,4	515	31,0	
83	574	28	512	31,4	
84	557	25	510	27,5	
85	583	30	512	31,5	
91	561	47,5	515	24,0	
Mittelwert	600	28	510	31	
Mittlerer Fehler der Resultate ± 3 mV.					
Sn/SnCl ₂ Cd/CdCl ₂					
Nr. 101	600	157	560	141	Lochröhrchen mit seidl. Ansatz für die Kohle oben zugeschmolzen. Zwischenelektrolyt CdCl ₂ .
102	600	162	565	147	
103	600	143	565	131	
104	600	138	565	130	
105	600	162	565	149	
Mittelwert	600	150	560	143	
Mittlerer Fehler der Resultate ± 7 mV.					
Tl/Tl ₂ Cl ₂ Cd/CdCl ₂					
Nr. 122	750	315	600	297	
123	750	306	600	291	
124	750	304	600	290	
125	750	318	600	299	
126	750	311	600	294	
Mittelwert	750	310	600	294	
Mittlerer Fehler der Resultate ± 5 mV.					

Tabelle 5 bringt die Gleichgewichtsketten $\frac{\text{Pb/PbCl}_2}{\text{Sn/SnCl}_2} / \text{PbCl}_2/\text{Pb}$.

Die Gleichgewichte wurden aus der durch die Schar der experimentell ermittelten Punkte des Gleichgewichtes:



graphisch gelegten Mittelkurve entnommen, und zwar zum Teil eingewogen oder, da das Zinnchlorür sehr rasch Wasser anzieht, nach der üblichen Methode¹⁾ aus den Komponenten Zinn und Bleichlorid im Schmelzfluß durch Schütteln im Elektrodenröhrchen dargestellt. Der theoretische Wert der Ketten wurde nach denselben Formeln berechnet, die Seite 192 bei der Berechnung der Cadmium/Blei-Gleichgewichtsketten in Anwendung gebracht wurden. Die Konstanten wurden nach LORENZ, MANNHEIMER (private Mitteilung der Verfasser) mit folgenden Werten eingesetzt:

$$t = 600^\circ, \quad r = 0,148, \quad r' = -0,152, \quad B = 0,7914, \quad B' = 0,5555.$$

Vergleichselektrode Pb/PbCl₂.

¹⁾ M. GANZ, Dissertation Frankfurt a. M. 1925.

Tabelle 5.

Nr.	Pb x	Sn $1-x$	PbCl ₂ y	SnCl ₂ $1-y$	E Theoret.	E Experiment.	$\log^{10} K + 1$
1	0,800	0,200	0,923	0,077	0,00391	0,007	0,7755
2	0,700	0,300	0,888	0,112	0,00546	0,0085	0,7758
3	0,600	0,400	0,844	0,156	0,00657	0,009	0,7954
4	0,500	0,500	0,800	0,200	0,00764	0,010	0,8026
5	0,400	0,600	0,752	0,248	0,00899	0,012	0,7995
6	0,300	0,700	0,700	0,300	0,01138	0,0145	0,7755
7	0,200	0,800	0,634	0,366	0,01658	0,0175	0,7116
8	0,150	0,850	0,585	0,415	0,02157	0,019	0,6504
9	0,100	0,900	0,400	0,600	0,02820	0,021	0,6598
10	0,075	0,925	0,140	0,860	0,01722	0,024	0,77551
11	0,00	0,00	0,00	1,0	0,01934	0,028	0,7755

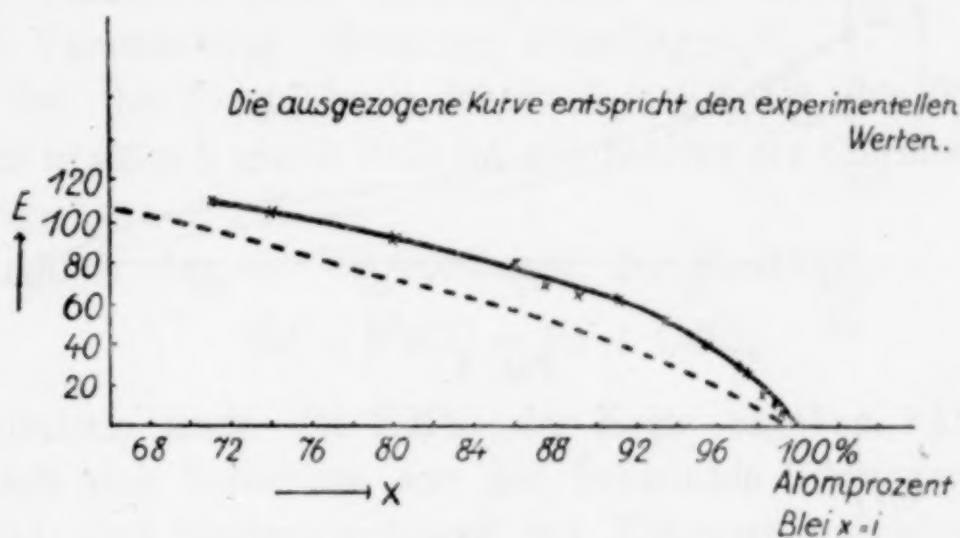


Fig. 2.

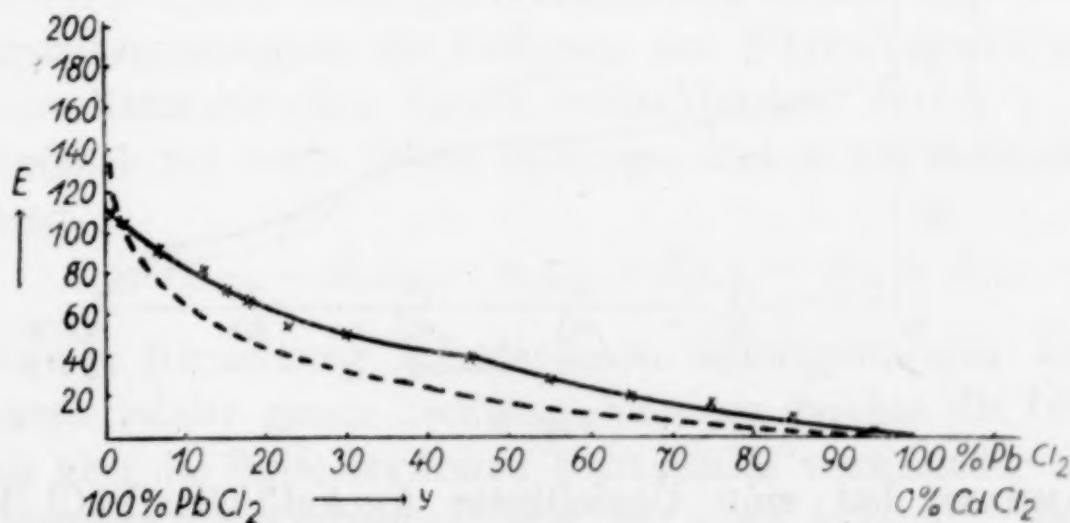


Fig. 3.

Besprechung der Ergebnisse.

Aus Figg. 2 und 3 ersieht man, daß die nach der LORENZ-VAN-LAAR'schen Theorie sich ergebenden EMK.-Werte durchaus nicht die Versuchsergebnisse befriedigend darzustellen vermögen; dem Vorhandensein eines Flüssigkeitspotentials innerhalb der Kette kann dieses nicht zuzuschreiben sein, da die theoretische Kurve die

experimentelle schneidet und nicht, wie es sonst der Fall sein müßte, stets auf der einen Seite der experimentellen Kurve verlaufen und diese im Punkte $x = 1$ bzw. $y = 1$ tangieren würde.

Gegen ein Flüssigkeitspotential spricht auch, daß sich die EMK. der Daniellkette $\text{Cd}/\text{CdCl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ aus der Differenz der beiden von R. LORENZ gemessenen Ketten $\text{Cd}/\text{CdCl}_2/\text{Cl}_2$ (1,300 V. bei 700° und $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$ (1,167 V. bei 700°) richtig berechnen läßt.

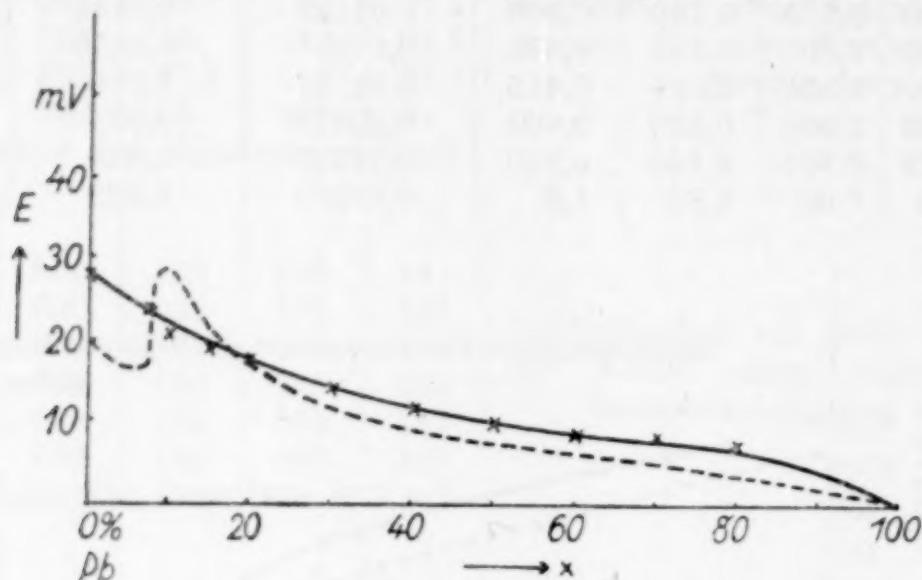


Fig. 4.

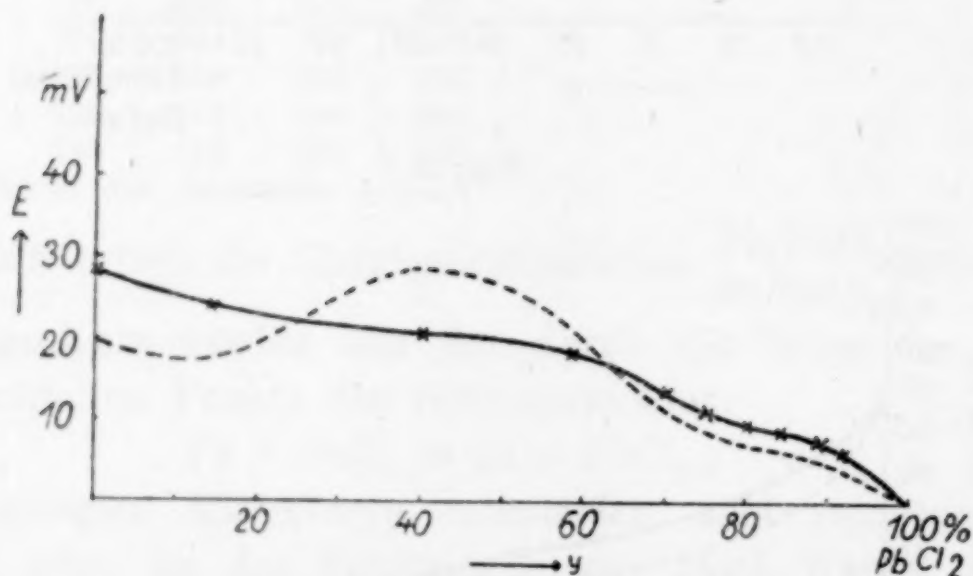


Fig. 5.

TAMMANN hat eine Daniellkette $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Glas}/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ gemessen und eine EMK. von 0,076 V. bei 595° gefunden, während R. LORENZ ohne trennende Glasschicht bei 595° 0,318 V. findet. Die Differenz dieser beiden Werte (0,242 V.) dürfte auf die Flüssigkeitskette $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Glas}/\text{PbCl}_2$ zurückzuführen sein, falls im Glas die Wanderungsgeschwindigkeiten der Metallionen wesentlich voneinander verschieden sind.

In Figg. 4 und 5, welche die Potentiale der Gleichgewichtsketten $\text{Sn}/\text{SnCl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ darstellen, zeigt die theoretische Kurve

einen ganz merkwürdigen Verlauf; sie deutet Gleichgewichtsketten an, deren EMK. größer sein soll, als die der Daniellkette; dieses rührt wohl daher, daß die theoretische Kurve nicht aus Werten ausgerechnet worden ist, welche das neue Massenwirkungsgesetz exakt wiedergeben, sondern aus der durch die Schar der stark gestreuten experimentell ermittelten Punkte des Gleichgewichts



graphisch interpolierten Mittelkurve entnommen sind, für welche das neue Massenwirkungsgesetz schlecht erfüllt ist, da die betreffenden Gleichgewichte, wie bereits früher gezeigt worden ist (l. c.), einer in ihren Ursachen noch unbekannten, von Versuch zu Versuch variablen Verschiebung (Streuung) unterliegen.

Da bei der Daniellkette $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{CdCl}_2/\text{Cd}$ der Temperaturkoeffizient praktisch gleich Null ist, gilt hierfür die thermodynamische Beziehung: $A = U$.

Es müßte also die Wärmetönung der Reaktion:



in elektrischem Maße die EMK. der Kette ergeben. Die Wärmetönung läßt sich berechnen aus den bekannten Bildungswärmen von Bleichlorid und Cadmiumchlorid bei Zimmertemperatur und den Schmelzwärmen aller beteiligten Substanzen, da man wohl innerhalb der Versuchsgenauigkeit die Differenz der Wärmekapazitäten nach dem KOPP-NEUMANN'schen Gesetz vernachlässigen darf.¹⁾

Hiernach ist, wenn B die Bildungs- und S die Schmelzwärme bezeichnet,

$$U = B_{\text{CdCl}_2} - B_{\text{PbCl}_2} - S_{\text{CdCl}_2} + S_{\text{PbCl}_2} - S_{\text{Pb}} + S_{\text{Cd}}.$$

Die zur Berechnung erforderlichen Bildungswärmen sind von J. THOMSEN relativ genau bestimmt, hingegen weichen die Literaturangaben über die Schmelzwärmen beträchtlich voneinander ab. Die Schmelzwärme von Cadmiumchlorid ist nicht bekannt. Man kann versuchen, sie durch Messung der obigen Daniellkette zu erhalten, wenn man diese bis unterhalb des Erstarrungspunktes vom Cadmiumchlorid (565°) beobachtet. Mit Hilfe der HELMHOLTZ'schen Gleichung leitet man nämlich eine von OSTWALD zuerst aufgestellte Formel ab:

$$S_{\text{CdCl}_2} = T \cdot n \cdot F \cdot \left(\left(\frac{dE}{dT} \right)_l - \left(\frac{dE}{dT} \right)_s \right),$$

¹⁾ LORENZ, Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. 3, Halle a. S.

worin $\left(\frac{dE}{dT}\right)_l$ den Temperaturkoeffizienten der Kette vor und $\left(\frac{dE}{dT}\right)_s$ den Temperaturkoeffizienten der Kette nach Erstarren des Cadmiumchlorids bedeutet.

Benutzt man diese Formel etwa zur Berechnung der bekannten Schmelzwärme von Bleichlorid (nach GOODWIN und KALMUS 5,15 kg cal pro g-Atom) aus den Messungen der Daniellkette $\text{Sn}/\text{SnCl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$, so sieht man, daß kleine Schwankungen der Messungsergebnisse eine große Veränderung des Wertes der Schmelzwärme bewirken.

	T.	EMK.	
Sn CdCl ₂	873	28	± 3 mV.
	783	31	± 3 mV.
	745,5	38	± 3 mV.

Daher ist:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_l = -\frac{1}{30}$$

und

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_s = -\frac{14}{75},$$

folglich ist:

$$S_{\text{PbCl}_2} = 5538 \text{ g cal/Mol.}$$

Nun ist die Fehlermöglichkeit der Temperaturmessung sicherlich mindestens $\pm 1^\circ$ und die der EMK. mindestens 1 mV. Man nehme an, man habe den Schmelzpunkt von Bleichlorid um 1° zu hoch gefunden, und die dabei auftretende EMK. um 1 mV zu hoch, dann wäre:

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_l = -\frac{2}{91},$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_s = -\frac{16}{73}.$$

Daraus ergäbe sich

$$S_{\text{PbCl}_2} = 7113 \text{ g cal/Mol,}$$

also eine sehr beträchtliche Änderung gegenüber dem aus den Messungen berechneten Werte.

Führt man dieselbe Rechnung für die Schmelzwärme des Cadmiumchlorids in der Daniellkette $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{CdCl}_2/\text{Cd}$ durch, so erhält man aus den Messungen:

	T.	EMK.	
	970	140	± 4 mV.
Sm CdCl ₂	838	128	± 3 mV.
	808	132	± 3 mV.

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)l = + \frac{12}{132}$$

und

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)s = - \frac{4}{30}.$$

Daraus folgt:

$$S_{\text{CdCl}_2} = 8,390 \text{ g cal/Mol.}$$

Die S_{CdCl_2} beträgt also ungefähr 8 kg cal/Mol.

LORENZ und O. H. WEBER berechnen aus Messungen der elektromotorischen Kraft der Ketten Pb/PbCl₂/Cl und Cd/CdCl₂/Cl für die Schmelzwärme von Cadmiumchlorid 10400 cal, also einen in den oben besprochenen Fehlergrenzen liegenden Wert.

Berechnet man weiter nach der Regel von CROMPTON-WALDEN¹⁾ die Größe:

$$\frac{M \cdot r}{T_s},$$

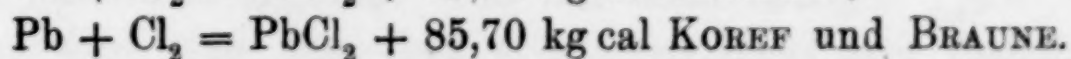
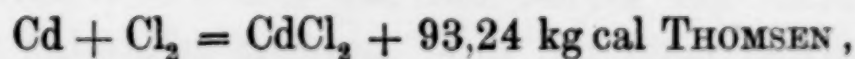
worin M das Molekulargewicht, r die Schmelzwärme in g cal, T_s die Schmelzpunktstemperatur bedeutet, so erhält man für CdCl₂ 10,1, während dieselbe Rechnung für andere Salze folgende Zahlen ergibt:

für	PbJ ₂	8,2,	NaF	6,2,
	PbCl ₂	7,6,	TlCl	5,7,
	NaCl	6,7,	HgCl ₂	8,5.

Wie man sieht, ist die Streuung der Zahlen recht erheblich, so daß der oben für CdCl₂ angegebene Wert von 10,1 nicht als abnorm hoch angesehen werden muß.

Benutzt man nun diesen Wert, um die Wärmetönung der Reaktion U , die wir gleich A setzen, zu ermitteln, so erhält man, wenn man für die Bildungs- und Schmelzwärmen folgende Werte einsetzt:

Bildungswärmen:



¹⁾ Regel von CROMPTON-WALDEN, vgl. auch TAMMANN, *Z. phys. Chem.* 85 (1913), 273; WALDEN, *Z. Elektrochem.* 14 (1908), 713.

Schmelzwärmen:

kgcal/g-Atom

Cd 321° 1,5 PERSON und ROOS,

Pb 327° 1,1 MAZOTTO und SPRING,

PbCl₂ 491° 5,15 GOODWIN und KALMUS.

$$U = 92,3 - 8,6 - 85,70 + 5,15 - 1,1 + 1,5 = 4,44 \text{ kgcal.}$$

Daraus errechnet sich

$$E = \frac{4450}{0,239 \cdot 2 \cdot 96540} = 0,117 \text{ Volt.}$$

Die Versuche ergaben im Mittel 0,130 Volt.

Man sieht aus diesen Berechnungen, daß eine Bestimmung der Schmelzwärmen auf diese Weise nur auf Grund ganz exakter Messungen möglich ist.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. A. MAGNUS für die zahlreichen Anregungen und Ratschläge und für das große Interesse, das er dieser Arbeit stets bewiesen hat, unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 1927.

Zur jodometrischen Analyse eines Gemenges von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat.

Von A. KURTENACKER und R. WOLLAK.

Nach dem vor einiger Zeit veröffentlichten Verfahren lassen sich Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander auf folgende Art jodometrisch bestimmen¹⁾: 1. Ein Teil der zu untersuchenden Lösung wird in überschüssige, angesäuerte Jodlösung einfließen gelassen, worauf der unveränderte Rest des Jods mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Der Jodverbrauch entspricht der Summe Sulfid, Sulfit und Thiosulfat. 2. Ein anderer Teil der Lösung dient zur Bestimmung der Summe von Sulfid und Thiosulfat: Man versetzt mit Zinkacetatlösung, bindet das Sulfit an Formaldehyd und versetzt nun, ohne zu filtrieren, mit einem Jodüberschuß. Nach vollzogener Oxydation des Sulfid- und Thiosulfatschwefels wird das unverbrauchte Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. 3. In einem dritten Teil der ursprünglichen Probe wird das Sulfid wieder mit Zinkacetatlösung gefällt, die Lösung aber zu einem bestimmten Volumen verdünnt und filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird nach dem Zusatz von Formaldehyd und Ansäuern mit Essigsäure mit Jod titriert. Der Jodverbrauch entspricht dem vorhandenen Thiosulfat.

Im folgenden soll eine weitere Vereinfachung der vorstehenden Analysenmethode beschrieben werden, die es gestattet, mit zwei Teilen, event. sogar mit nur einem Teil der ursprünglichen Substanz auszukommen. Das Wesen der Vereinfachung besteht darin, daß im Filtrat des als Zink- oder Cadmiumsalz abgeschiedenen Sulfidschwefels außer dem Thiosulfat auch das Sulfit bzw. die Summe von Thiosulfat und Sulfit mit Jod titriert wird. Bestimmt man in einer weiteren Probe z. B. nach 1. die Summe aller drei Bestandteile, so sind alle Daten zur Berechnung des Gehaltes an Sulfid, Sulfit und Thiosulfat gegeben. Um mit einer einzigen Probe auszukommen, wird man den oben erhaltenen Zink- oder Cadmium-

¹⁾ A. KURTENACKER u. K. BITTNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 141 (1924), 297.

sulfidniederschlag auswaschen und hierauf in bekannter Weise mit Jod titrieren.¹⁾

Unsere Versuche bezogen sich hauptsächlich auf die Möglichkeit der Sulfitbestimmung im Filtrate des Zink- oder Cadmiumsulfids. Diese Bestimmung ist sehr häufig vorgeschlagen worden²⁾, sie gibt aber in der bisher angewendeten Form vollkommen unbrauchbare Werte, weil das Sulfit während der erforderlichen Operationen durch den Luftsauerstoff zum größten Teil oxydiert wird und daher der folgenden Titration entgeht. K. K. JÄRVINEN³⁾ fand z. B., daß eine 0,1 n-Natriumsulfitlösung beim einfachen Durchgießen durch ein Filter etwa 10% ihres Wirkungswertes verliert. Nach eigenen Versuchen sind die Verluste noch viel größer, wenn die Lösung einen Niederschlag enthält, das Filtrieren also einige Zeit beansprucht.

Eingehende, von S. L. BIGELOW⁴⁾ und A. TITOFF⁵⁾ ausgeführte Untersuchungen haben ergeben, daß manche Stoffe die Luftoxydation des Sulfits katalytisch verzögern oder praktisch ganz verhindern. Als besonders wirksam erweist sich das Zinnchlorür, weiter seien Mannit, Glycerin und Alkohol genannt. Diese Stoffe wurden mitunter auch bei der maßanalytischen Bestimmung der schwefligen Säure angewendet, doch lauten die Urteile über die erzielten Erfolge zum Teil widersprechend. O. RUFF und W. JEROCH⁶⁾ versetzen die mit Jod zu titrierende Sulfitlösung mit 10—20% Mannit. Nach I. M. KOLTHOFF⁷⁾ hat dieser Zusatz aber keinen Einfluß auf die Resultate, ebensowenig sollen Rohrzucker oder Äthylalkohol wirksam sein. E. I. BROWN⁸⁾ verwendet bei der Jodtitration des Sulfiten einen

¹⁾ Über die Anwendbarkeit dieser Methode vgl. u. a. M. MAYER und H. HEMPEL, *Journ. f. Gasbel.* 51 (1908), 385.

²⁾ Vgl. z. B. J. GROSSMANN, *Z. anal. Chem.* 18 (1879), 79; W. KALMANN u. J. SPÜLLER, *Dingl. Journ.* 264 (1887), 456; *Z. anal. Chem.* 29 (1890), 629; W. AUTENRIETH u. A. WINDAUS, *Z. anal. Chem.* 37 (1898), 290; DUPRÉ jr. u. W. KORN, *Z. angew. Chem.* 15 (1902), 225; A. GUTMANN, *Z. anal. Chem.* 46 (1907), 485; E. BENESCH, *Chem.-Ztg.* 48 (1924), 573.

³⁾ *Z. anal. Chem.* 63 (1923), 376.

⁴⁾ *Z. phys. Chem.* 26 (1898), 493.

⁵⁾ *Z. phys. Chem.* 45 (1903), 641. Vgl. auch W. REINDERS u. S. J. VLES, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 44 (1925), 249; *Zbl.* 1925, I, 2604; SCHMENGLER, Diss. Aachen 1922, *Chem.-Ztg.* 49 (1925), 448.

⁶⁾ *Ber.* 38 (1905), 413.

⁷⁾ *Pharm. Weekblad* 56 (1919), 1366; *Z. anal. Chem.* 60 (1921), 450.

⁸⁾ *Pharm. Journ.* [4] 30 (1910), 244; *Zbl.* 1910, I, 1775.

Zusatz von 5% Glycerin, das gleiche Mittel wird von H. J. WATERMAN¹⁾ und P. HALLER²⁾ empfohlen. Der letztgenannte Autor setzt das Glycerin der Alkalilauge zu, die bei der Bestimmung des Schwefeldioxydes in Gasen als Absorptionsmittel Verwendung findet. Nach E. BERL³⁾ vermag das Glycerin jedoch die Oxydation des Sulfites in diesem Falle nicht ganz zu verhindern. BERL schlägt deshalb einen Zusatz von $\frac{1}{1000}$ Mol Zinnchlorür vor.

Für unsere Zwecke mußte das Zinnchlorür ausscheiden, da es durch den Sulfidschwefel gefällt wird. Wir verwendeten hauptsächlich Glycerin als Antikatalysator, doch zeigten auch einige mit Alkohol ausgeführte Versuche günstige Ergebnisse.

Um die Verhältnisse bei der Analyse möglichst nachzuahmen, wurde ein gemessenes Volumen der mit 5% Glycerin versetzten 0,2 n-Natriumsulfitlösung in einen 100 cm³-Meßkolben gebracht; hierauf fügte man eine größere Menge aufgeschlämmten Cadmiumcarbonates zu und füllte mit 5%igem Glycerinwasser zur Marke auf. Die Flüssigkeit wurde nun durch ein Faltenfilter gegossen und der Sulfitgehalt in 50 cm³ des Filtrates bestimmt, indem man in überschüssige, angesäuerte Jodlösung einfließen ließ und den Jodrest mit Thiosulfat zurücktitrierte. Parallel wurde stets der Jodverbrauch der ursprünglichen Sulfitlösung bestimmt. Nachstehend einige Versuchsergebnisse:

Jodverbrauch

der ursprüngl. Lösung:	16,21, 16,21, 44,18, 37,00, 9,25, 37,00, 9,06 cm ³ 0,1 n-J.
des Filtrates:	16,19, 16,17, 44,20, 37,00, 9,28, 36,90, 9,06 cm ³ 0,1 n-J.

Während des Filtrierens findet also keine nachweisbare Oxydation des Sulfites statt. Bei einer Anzahl von Versuchen wurde die Sulfitlösung mit 10 cm³ 10%iger Natriumcarbonatlösung versetzt, um zu prüfen, ob die stabilisierende Wirkung des Glycerins auch in alkalischer Lösung bestehen bleibt. Die Ergebnisse waren ebenso günstig wie in der neutralen Lösung.

BROWN (l. c.) gibt an, daß man eine mit 5% Glycerin versetzte Sulfitlösung direkt mit Jod titrieren, also die sonst erforderliche Restmethode ersparen könne. Unsere Versuche bestätigen die Richtigkeit dieser Angabe. Die glycerinhaltige Natriumsulfitlösung wurde mit 5%igem Glycerinwasser auf etwa 200 cm³ verdünnt, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Jod titriert. In Vergleichs-

¹⁾ Chem. Weekblad 17 (1920), 196; Zbl 1920, IV, 1.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 38 (1919), T. 52; Zbl. 1919, IV, 248.

³⁾ Chem.-Ztg. 45 (1921), 693.

versuchen wurde der Sulfitgehalt nach der üblichen Methode durch Eingießen in Jodlösung und Rückmessung mit Thiosulfat bestimmt:

Direkte Titration: 10,28, 10,28, 20,90, 40,92 cm³ 0,1 n-J.

Resttitration: 10,30, 10,30, 20,89, 41,06 cm³ 0,1 n-J.

Verwendet man zum Verdünnen statt des Glycerinwassers reines Wasser, so fallen die Resultate etwas zu niedrig aus; statt 41,06 cm³ 0,1 n-Jodlösung wurden z. B. 40,75 cm³ verbraucht. Eine nicht mit Glycerin versetzte Natriumsulfitlösung gibt beim Titrieren mit Jod natürlich viel zu niedrige Werte, auch wenn man das Lösungs- und Verdünnungswasser sorgfältig von Luft befreit. So wurden in einem Falle statt 20,46 cm³ 0,1 n-J. nur 18,87 cm³ verbraucht.

Nun gingen wir an die Untersuchung von Sulfid-Sulfitgemischen. Gemessene Volumina 0,2 n-Lösungen von Natriumsulfid und Natriumsulfit wurden in einem 100 cm³-Meßkolben mit 5 cm³ Glycerin versetzt und nach dem Zufügen von 15 cm³ 10%iger Zinkacetatlösung mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. 50 cm³ des Filtrates ließ man in überschüssige, angesäuerte Jodlösung einfließen und titrierte mit Thiosulfat zurück. Wie die nachstehenden Zahlen zeigen, wurde im Filtrat nur ein Teil des angewandten Sulfites wiedergefunden und zwar sind die Werte um so niedriger, je mehr Sulfid man angewandt hatte, je voluminöser also der Zinksulfidniederschlag war:

Angewendet cm ³	{ 0,2 n-Na ₂ S :	5	10	20	30
	{ 0,2 n-Na ₂ SO ₃ :	20,97	20,97	20,97	20,97
Verbraucht cm ³ 0,1 n-J:		18,72	17,61	15,41	13,96
Sollverbrauch cm ³ 0,1 n-J:		20,97			

Ein beträchtlicher Teil des Sulfites wird also vom Zinksulfidniederschlag zurückgehalten. Da das Zinksulfit in Essigsäure leicht löslich ist, versuchten wir eine essigsaure Zinkacetatlösung zum Fällen des Sulfides zu verwenden, doch waren die Werte auch in diesem Falle unbefriedigend, z. B. wurden statt 13,5 cm³ 0,1 n-Jodlösung nur 10,4 cm³ verbraucht (bei Anwendung von 25 cm³ 0,2 n-Na₂S). Gleich schlechte Resultate ergaben Zinksulfat, Alkalizinkat oder Cadmiumacetat als Fällungsmittel. Eine ammoniakalische Zinklösung erwies sich als besser geeignet, indem statt 37,0 cm³ 0,1 n-Jodlösung 36,5 cm³ verbraucht wurden.

Vollständig richtige Resultate erhielten wir aber erst, als wir statt der gelösten Salze in Wasser aufgeschlämmtes Zink- oder Cadmiumcarbonat als Fällungsmittel anwandten. Der mit diesen

Stoffen erzeugte Sulfidniederschlag ist körnig und neigt daher viel weniger zur Okklusion von Lösungsbestandteilen als die mit Zink- oder Cadmiumsalzlösungen erzeugten voluminösen Niederschläge. W. BERNARD¹⁾ hat bereits darauf hingewiesen, daß gelöste Fällungsmittel zur Trennung des Sulfidschwefels von anderen in technischen Natriumhydrosulfidlösungen vorkommenden Stoffen ungeeignet sind. Er bezeichnet nur die Fällung mit Cadmiumcarbonat als brauchbar. Bei der Anwendung von Zinkcarbonat entzieht sich nach seinen Versuchen ein Teil des Schwefelwasserstoffs der Fällung. Da wir mit Zinkcarbonat stets eine vollständige Abscheidung des Sulfidschwefels erhielten, ist der Unterschied in den Ergebnissen wohl darauf zurückzuführen, daß BERNARD ausschließlich Natriumhydrosulfidlösungen in Betracht zog, während wir mit Lösungen von sekundärem Natriumsulfid arbeiteten, die meist Alkalicarbonat oder sogar Alkalihydroxyd enthielten. Bei der Umsetzung von Natriumhydrosulfid mit Zinkcarbonat bildet sich aber eine Lösung mit höherer Wasserstoffionenkonzentration als in unserem Falle, wodurch wohl eine gewisse Menge Zinksulfid in Lösung gehalten werden kann.

Die erforderlichen Aufschlammungen von Zink- oder Cadmiumcarbonat stellten wir durch Fällung von Zink- bzw. Cadmiumsalzlösungen mit einem kleinen Überschuß an Natriumcarbonat her. Anfangs wurden die erhaltenen Niederschläge vollständig alkalifrei gewaschen und dann in reinem Wasser verteilt. Nachdem sich aber ergeben hatte, daß das Alkali gar nicht stört, unterließen wir das Filtrieren und Auswaschen der Carbonate und verwendeten direkt die durch Fällung erhaltenen Aufschlammungen. Eine genaue Herstellungsvorschrift ist unten angegeben. Bei Anwendung größerer Sulfidkonzentrationen, besonders in alkalischer Lösung, erwies sich das Arbeiten in einer größeren Verdünnung als 100 cm³ als notwendig, da andernfalls das Niederschlagsvolumen nicht zu vernachlässigen wäre.

Die Sulfid, Sulfit und Thiosulfat (event. Alkalicarbonat oder -hydroxyd) enthaltende Lösung wurde in einem 100- oder 200 cm³-Meßkolben mit 5 bzw. 10 cm³ Glycerin versetzt und die zur vollständigen Fällung des Sulfidschwefels notwendige Menge Carbonataufschlammung zugegeben. Nach dem Durchschütteln wurde zur Marke aufgefüllt und filtriert. Einen Teil des Filtrates ließ man

¹⁾ *Z. angew. Chem.* 38 (1925), 289; vgl. auch K. PAULI, *Z. anal. Chem.* 68 (1926), 286.

in überschüssige, angesäuerte Jodlösung einfließen und titrierte den Jodrest mit Thiosulfat zurück. Der Jodverbrauch entspricht der Summe von Sulfit und Thiosulfat. Ein zweiter Teil des Filtrates diente zur Thiosulfatbestimmung. Er wurde mit Formaldehyd versetzt, mit Essigsäure angesäuert und hierauf mit Jod titriert. Die verwendete Natriumsulfidlösung enthielt kleine Mengen an Thiosulfat und Polysulfid. Diese Beimengungen wurden bestimmt, indem man ein gemessenes Volumen der Sulfidlösung nach Zusatz von Natriumsulfit (um das Polysulfid in Thiosulfat überzuführen) in einem Meßkolben mit Zink- oder Cadmiumcarbonat fällte, zur Marke auffüllte und in einem Teil des Filtrates das Thiosulfat mit Jod titrierte. Der Jodverbrauch betrug für 30 cm³ 0,2 n-Sulfidlösung im allgemeinen 0,1—0,4 cm³ 0,1 n-Jodlösung. In den Zahlen der folgenden Tabelle ist dieser Jodverbrauch bereits berücksichtigt.

Tabelle 1.

Ver- such- Nr.	Ange- wendet cm ³ 0,2 n- Na ₂ S	Resultat in cm ³ 0,1 n-J				Anmerkung
		SO ₃ ''		S ₂ O ₃ ''		
		gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	
1	20	19,13	19,32	—	—	
2	10	—	—	9,96	10,04	
3	20	31,63	31,70	5,10	5,04	
4	5	16,51	16,50	1,60	1,55	
5	5	2,69	2,75	9,27	9,30	
6	5	4,53	4,71	7,67	7,64	
7	5	5,10	5,28	25,30	25,47	
8	30	36,40	36,37	1,28	1,27	
9	30	4,68	4,54	25,44	25,47	
10	5	5,24	5,28	25,40	25,47	10 cm ³ Na ₂ CO ₃ (10 ⁰ /o)
11	30	36,38	36,37	1,30	1,27	10 cm ³ Na ₂ CO ₃ (10 ⁰ /o)
12	5	18,67	18,84	1,34	1,27	10 cm ³ NaOH (10 ⁰ /o)
13	30	18,80	18,84	1,32	1,27	10 cm ³ NaOH (10 ⁰ /o)
14	5	18,34	18,35	10,11	10,08	10 cm ³ NaOH (10 ⁰ /o)
15	30	4,88	4,69	25,60	25,47	10 cm ³ NaOH (10 ⁰ /o)

Die Versuche 1—5 der Tabelle sind unter Verwendung von Cadmiumcarbonat in einem 100 cm³-Meßkolben ausgeführt. Zur Titration von Sulfit und Thiosulfat wurden je 30 cm³ des Filtrates benutzt. Zu den Versuchen 6—15 diente Zinkcarbonat als Fällungsmittel. Gearbeitet wurde in einem 200 cm³-Kolben, die Titrationsen erfolgten in 50 cm³ des Filtrates. Wie ersichtlich, stimmen die Sulfit- und Thiosulfatwerte sehr befriedigend mit den berechneten Zahlen überein; auch der Zusatz erheblicher Mengen an Alkalicarbonat oder -hydroxyd beeinträchtigt die Genauigkeit der Ergebnisse nicht.

Zur Analyse eines Gemenges von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat wird daher das folgende Verfahren empfohlen:

1. Bestimmung des Gehaltes an Sulfit und Thiosulfat. Man stellt eine Aufschlammung von Zinkcarbonat her durch Fällen einer Lösung von 40 g krist. Zinksulfat mit 200 cm³ 10%iger Natriumcarbonatlösung und Verdünnen mit Wasser auf 400 cm³. Die Fällung mit der Sodalösung erfolgt bei Zimmertemperatur unter ständigem Rühren. 20 cm³ der durchgeschüttelten Flüssigkeit sind zur Fällung von etwa 30 cm³ 0,2 n-Na₂S im allgemeinen ausreichend. Statt der Zinkcarbonataufschlammung kann auch eine solche von Cadmiumcarbonat verwendet werden, jedoch ist damit kein Vorteil verbunden.

Die zu untersuchende Lösung¹⁾ wird in einen Meßkolben von z. B. 200 cm³ Inhalt gebracht, mit 10 cm³ Glycerin versetzt, auf ungefähr 150 cm³ mit Wasser verdünnt und mit 20 cm³ der Zinkcarbonataufschlammung gefällt. Nach dem Auffüllen zur Marke wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Ein Teil des Filtrates wird mit 5 cm³ Formaldehyd (40%ig) versetzt und nach dem Ansäuern mit 20 cm³ 10%iger Essigsäure sofort mit 0,1 n-Jodlösung bis zur Blaufärbung titriert. Der Jodverbrauch (*A*) entspricht dem vorhandenen Thiosulfat.

Ein zweiter Teil des Filtrates wird in überschüssige Jodlösung einfließen gelassen und das unveränderte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Einfacher und fast ebenso genau ist die direkte Titration mit Jod. Man verdünnt den abgemessenen Teil des Filtrates zu diesem Zweck mit 5%igem Glycerinwasser auf etwa 200 cm³, säuert mit Essigsäure an und fügt 0,1 n-Jodlösung bis zur Stärkeblaufärbung zu. Der Jodverbrauch (*B*) gibt die Summe von Sulfit und Thiosulfat an. Das Sulfit berechnet sich aus der Differenz (*B*—*A*).

2. Bestimmung des Sulfidgehaltes. Diese kann verschiedenartig durchgeführt werden. Ist genügend Untersuchungsmaterial vorhanden, so läßt man eine abgemessene Menge in überschüssige angesäuerte Jodlösung fließen und titriert mit Thiosulfat zurück (Jodverbrauch = *C*). Das Sulfid ergibt sich aus der Differenz (*C*—*B*).²⁾

Statt dieser Bestimmung kann auch die in der früheren Arbeit beschriebene Bestimmung der Summe von Sulfid und Thiosulfat angewendet werden. Wurden hierfür *D* cm³ 0,1 n-J verbraucht, so ergibt die Differenz (*D*—*A*) das Sulfid.²⁾

¹⁾ Feste Untersuchungsmaterialien werden in 5%igem Glycerinwasser gelöst, nicht in reinem Wasser.

²⁾ Die Jodwerte müssen selbstverständlich auf die gleiche Menge der ursprünglichen Lösung umgerechnet werden.

Will man zur vollständigen Analyse mit einer einzigen Probe auskommen, so wird man den bei 1. erhaltenen Sulfidniederschlag auswaschen und Sulfidschwefel darin in bekannter Weise jodometrisch bestimmen.

Vorhandene Alkalicarbonat oder -hydroxyde wirken bei keiner der angegebenen Analysenmethoden störend.

In der früheren Arbeit ist empfohlen worden, das Thiosulfat im Filtrat des mit Zinkacetat gefällten Sulfides zu titrieren, nachdem man vorhandenes Sulfit an Formaldehyd gebunden hat. Das Verfahren wurde seinerzeit an Lösungen, die außer Sulfid und Thiosulfat auch Sulfit enthielten, geprüft und gab gut übereinstimmende Resultate. Daraus glaubte man schließen zu können, daß es auch in dem scheinbar einfacheren Falle, nämlich in sulfittfreien Lösungen, anwendbar sein würde. Anlässlich der gegenwärtigen Untersuchungen angestellte Versuche ergaben aber, daß gerade in Abwesenheit von Sulfit häufig falsche und zwar zu niedrige Resultate erhalten werden. Hier findet also eine sehr bedeutende Okklusion von Thiosulfat durch den Sulfidniederschlag statt, die die Anwendung der Methode unter Umständen unmöglich macht.

Der Einfluß des Sulfiten und der sonstigen Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse der Thiosulfatbestimmung ist aus Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2.

Versuch-Nr.	Angewendet cm ³			cm ³ 0,1 n-J	
	0,2 n-Na ₂ S	0,2 n-Na ₂ SO ₃	0,2 n-Na ₂ S ₂ O ₈	verbraucht	berechnet
1	5	10	21,98	21,97	21,98
2	10	10	21,98	21,84	21,98
3	20	10	21,98	21,73	21,98
4	30	10	21,98	21,56	21,98
5	25	50	52,98	26,39	26,49
6	25	25	45,40	22,60	22,70
7	50	25	56,80	28,00	28,40
8	5	—	18,00	8,74	9,00
9	10	—	18,00	8,54	9,00
10	20	—	18,00	8,25	9,00
11	30	—	18,00	7,82	9,00
12	12,5	—	44,66	22,12	22,33
13	25	—	45,52	22,21	22,76
14	50	—	46,80	22,42	23,40

Die Versuche 1—7 sind in Gegenwart von Sulfit ausgeführt und zwar die ersten 4 Versuche in einem Gesamtvolumen von 100 cm³, die Versuche 5—7 in einem solchen von 200 cm³. Man erkennt,

daß im ersten Falle die Resultate mit steigender Sulfidkonzentration zu niedrig werden, doch halten sich die Fehler bis zu der früher verwendeten Höchstkonzentration von 20 cm³ 0,2 n-Na₂S in erträglichen Grenzen.¹⁾ In größerer Verdünnung werden auch noch bei einer Sulfidmenge von 25 cm³ 0,2 n-Lösung (Versuche 5 u. 6) sehr brauchbare Ergebnisse erzielt. Das Verfahren kann daher z. B. bei der früher empfohlenen Methode zur Bestimmung des Polysulfidschwefels²⁾ ohne Bedenken Anwendung finden, um so mehr als bei dieser Bestimmung sehr große Sulfitmengen zugegen sind.

Die viel stärkere Adsorption des Thiosulfates aus sulfitfreien Lösungen geht aus den Versuchen 8—14 hervor. Von diesen wurden die Versuche 8—11 in 100 cm³-Meßkolben, die restlichen Versuche in 200 cm³-Kolben ausgeführt. In der konzentrierteren Lösung gibt nur der mit 5 cm³ 0,2 n-Na₂S ausgeführte Versuch 8 ein halbwegs brauchbares Resultat. Wendet man größere Verdünnung an, so erhält man, wie Versuch 12 zeigt, auch bei einer Sulfidmenge von 12,5 cm³ 0,2 n-Lösung noch recht zufriedenstellende Ergebnisse. Im allgemeinen wird man aber in sulfitfreien Lösungen der Trennung mit Zink- oder Cadmiumcarbonat den Vorzug geben.

¹⁾ Bei den seinerzeit ausgeführten Analysen schlich sich ein kleines Versehen ein, das die Analysenergebnisse besser erscheinen ließ als sie tatsächlich sind. Man übersah nämlich, daß das verwendete Natriumsulfidpräparat Spuren von Polysulfid enthielt. Der Polysulfidschwefel geht aber bei der Zugabe von Sulfit in Thiosulfat über und wird daher im Filtrat mittitriert. Hierdurch wird der durch die Adsorption bedingte Fehler nahezu völlig kompensiert. Ohne Abzug des Polysulfidschwefels würden z. B. die mit dem gleichen Natriumsulfidpräparat wie früher ausgeführten Versuche 1—4 der obigen Tabelle folgende Zahlen für den Jodverbrauch geben: 22,03, 22,05, 22,04, 22,09 cm³. Die Zahlen stimmen also vollständig überein, während die wahren, in die Tabelle aufgenommenen Werte, Abweichungen von einigen Zehntel cm³ aufweisen.

²⁾ A. KURTENACKER u. K. BITTNER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 142 (1925), 115.

Brünn, *Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1927.

Über Verbindungen mit niederwertigen seltenen Erdelementen.

I. Über das Samariumchlorür.

Von G. JANTSCH, H. RÜPING und W. KUNZE.

Mit Ausnahme des Cers treten die seltenen Erdelemente in ihren stabilen Verbindungsformen stets dreiwertig auf und es sind bisher nur wenige Verbindungen bekannt und näher untersucht worden, in welchen diesen Elementen eine andere Wertigkeit zukommt.

Wie bereits betont, bildet das Cer auch Verbindungen, in welchen es vierwertig auftritt und in den tief dunkelbraun gefärbten Oxyden Pr_6O_{11} und PrO_2 scheint nach W. PRANDTL u. K. HUTTNER¹⁾ fünf- bzw. vierwertiges Praseodym enthalten zu sein. Auch in den gleichgefärbten Terbiumoxyden, welchen vermutlich ähnliche Formeln zukommen, werden höhere Wertigkeitsstufen vorliegen.

Im Jahre 1906 beschrieben C. MATIGNON u. E. CAZES²⁾ das Samariumchlorür, welchem sie die Formel SmCl_2 zuerteilten und welches sie durch Reduktion des III-Chlorides mit Wasserstoff, oder mit Ammoniak, auch durch Einwirkung von Aluminium auf das Chlorid erhalten haben.

G. URBAIN u. F. BOURION³⁾ konnten dann im Jahre 1911 zeigen, daß bei der Einwirkung von Schwefelchlorür auf Europiumoxyd nicht das III-Chlorid entsteht, sondern daß sich chlorärmere, dunkel gefärbte Produkte bilden, welche in Wasser leicht löslich sind und neben EuCl_3 noch EuCl_2 enthalten. Erst als sie das wasserhaltige Chlorid in einem Strome von Chlor und Schwefelchlorür entwässerten, erhielten sie das Europium III-Chlorid. Dasselbe läßt sich durch Einwirkung von Wasserstoff ab 270° , schneller bei 400 bis 450° , zu dem Chlorür reduzieren.

Es fällt auf, daß nach den Angaben von C. MATIGNON und E. CAZES das Samariumchlorür eine tief rotbraune Farbe besitzt,

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 149 (1925), 235.

²⁾ *Compt. rend.* 142 (1906), 83; *Ann. Chim. Phys.* (8) 8 (1906), 417.

³⁾ *Compt. rend.* 153 (1911), 1155.

während das Europiumchlorür von G. URBAIN und F. BOURION als eine farblose Verbindung beschrieben wird.

Nach den Untersuchungen von A. DAMIENS¹⁾ ist anzunehmen, daß, wie dies auch bereits von H. MOISSAN und anderen Forschern²⁾ ausgesprochen wurde, die seltenen Erden in ihren Carbiden MeC_2 zweiwertig auftreten und sich somit in diesen Verbindungen den Erdalkalielelementen an die Seite stellen.

Wir haben eine systematische Untersuchung der Verbindungen, in welchen den seltenen Erdelementen eine andere Wertigkeitsstufe als drei zukommt, begonnen, da uns die eingehendere Kenntnis dieser Verbindungen in theoretischer Hinsicht, insbesondere auch für die Anschauungen über den Atombau dieser Elementengruppe von Wichtigkeit zu sein scheint. Wir werden zunächst über die Eigenschaften dieser Verbindungen berichten und erst nachher die theoretischen Schlußfolgerungen, welche sich aus unseren Erfahrungen ergeben, mitteilen.

Zunächst erschien es uns von Interesse, das Samariumchlorür über welches seit den Veröffentlichungen von C. MATIGNON und E. CAZES im Jahre 1906 nichts mehr bekannt wurde, näher zu betrachten.

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche ein Samariumoxyd, welches wir aus an diesem Oxyde angereichertem Material im Wege der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate bei Gegenwart von Wismut-Magnesiumnitrat gewonnen hatten. Die Reinheit wurde durch das Absorptionsspektrum der Chloridlösung und durch das Bogenspektrum des Oxydes kontrolliert.

Zur Darstellung des wasserfreien Chlorides $SmCl_3$ verwandten wir zunächst die von C. MATIGNON³⁾ angegebene Methode der Einwirkung eines mit Schwefelchlorür gesättigten Chlorstromes auf das Oxyd bei Rotglut. Wir fanden, daß die günstigste Chlorierungstemperatur bei 640° bis 650° liegt. Eine Erhöhung dieser Temperatur ist nicht zweckmäßig, weil sonst Schmelzen eintritt und die Schmelze Oxydteilchen einhüllt und dieselben damit der Chlorierung entzieht. Bei Anwendung von 2 g Oxyd dauerte die Reaktion etwa 5 Stunden.

¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* (9) 10 (1918), 137.

²⁾ *Compt. rend.* 131 (1900), 924; 132 (1901), 281; M. DELEPINE, *Les carbures métalliques* 1904; O. HÖNIGSCHMID, *Carbide u. Silicide* 1914, Seite 11; A. WERNER-P. PFEIFFER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie* 1923, S. 137.

³⁾ *Ann. Chim. Phys.* (8) 8 (1906), 464.

Da wir jedoch des öfteren bei dieser Methode und auch dann, als wir das Schwefelchlorür durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzten, nicht vollkommen durchchlorierte Produkte erhielten, gingen wir zu der Entwässerung des Chlorides in trockenem Chlorwasserstoff über. Bei allmählicher Temperatursteigerung bis auf 300° erhielten wir stets einwandfreies Material. Als wir als Reduktionsmittel nach den Angaben von C. MATIGNON und E. CAZES Wasserstoff anwandten, gelang es uns, trotzdem der Beginn der Reaktion bereits gegen 400° einsetzte, auch als wir die Temperatur bis auf 800° steigerten, nicht, zu einem reinen Chlorür zu gelangen. Bei dieser Temperatur tritt bereits eine Einwirkung des Chlorides auf das Gefäßmaterial (Jenaglas bzw. Quarz) ein und es entstehen silicathaltige Produkte. Glasiertes Porzellan ist auch nicht widerstandsfähig genug und Platin wird bei diesen Temperaturen im Wasserstoffstrome bereits brüchig.

Viel bessere Resultate erhielten wir, als wir die Reduktion in einem Gemisch von Ammoniak und Wasserstoff vornahmen und die Gase vorher peinlichst von Sauerstoff und von Feuchtigkeit befreiten. Vor allem ist die Fernhaltung auch der geringsten Spuren von Wasserdampf Bedingung für die Gewinnung eines einwandfreien Chlorürs.

Wir leiteten daher den Wasserstoff zunächst über einen Platinkontakt, um ihn vom Sauerstoff zu befreien und trockneten ihn dann mit Ätzkali und nachher mit frisch im Sauerstoff sublimierten Phosphorpentoxyd, welches sich in drei hintereinander geschalteten 40 cm langen Röhren befand. Das Ammoniak verflüssigten wir zunächst über Natrium und leiteten es nachher noch über Natriumamid und eine Natrium-Kochsalzmischung.

Die Reduktion wurde in einem Rohr von Jenaglas bzw. einem solchen aus durchsichtigem Quarz vorgenommen. Dasselbe besaß im letzten Drittel eine Einschnürung, mit welcher eine Siebplatte aus dem gleichen Materiale festgehalten wurde. Hinter derselben befand sich ein Asbestfilter. Dieses hatte den Zweck, eine Verunreinigung des Samariumchlorürs durch das sich bei der Reduktion bildende Chlorammon, insbesondere bei der Herausnahme des Schiffchens nach erfolgter Reduktion, zu vermeiden. Das Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen und die mit der Substanz beschickten Schiffchen lagen etwa 5 cm vor dem Filter. Wegen der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Samariumchloride ist es zweckmäßig, die Entwässerung und die Reduktion in ein und

derselben Apparatur vorzunehmen. Es wird also zunächst im Chlorwasserstoffstrome entwässert unter allmählichem Anstieg der Temperatur auf 300° . Darauf verdrängt man den Chlorwasserstoff durch Wasserstoff und steigert die Temperatur auf 450° . Erst oberhalb dieser Temperatur läßt man in langsamem Strome das Gemisch von ein Drittel Wasserstoff und zwei Drittel Ammoniak zutreten. Die Temperaturmessung geschieht durch ein in das Reduktionsrohr eingebautes Thermoelement aus Platin-Platinrhodium.

Es ist wesentlich, daß das Ammoniak erst oberhalb von 450° zu dem Chlorid gelangt, weil unterhalb dieser Temperatur sich unter Aufblähen und eventuellem Verspritzen Additionsprodukte bilden. Bei etwa 400° beginnt auch die Reduktion unter Braunfärbung der Substanz. Bei 620° vollzieht sich unter Schmelzen der Hauptteil der Reaktion. Man läßt dieselbe abklingen und steigert dann allmählich, da mit der Anreicherung an Samariumchlorür der Schmelzpunkt steigt, die Temperatur bis auf 750° . Bei Anwendung von 1 g Chlorid war die Reaktion in 15 Stunden beendet.

Bei den ersten Versuchen fiel es uns auf, daß das in den Schiffchen befindliche Chlorür an der der Gasströmung zugewandten Seite stets einen grauen Anflug zeigte, während jenes, welches sich auf der entgegengesetzten Seite befand, einheitlich tiefrotbraun gefärbt war. Die zonenweise durchgeführten Analysen des Schiffcheninhaltes ergaben, daß dieser Anflug aus Oxychlorid bestand. Die Bildung desselben führen wir auf die Einwirkung letzter Spuren von Feuchtigkeit im Gasstrome zurück, gegen welche die Chloride bei den angewandten Temperaturen, wie Versuche zeigten, besonders empfindlich sind. Erst als wir ein Schiffchen mit Samariumchlorid vorlegten, erhielten wir im zweiten Schiffchen ein einheitliches Produkt.

Nach beendeter Reaktion wird zunächst oberhalb 450° , um die Bildung von Additionsprodukten zu vermeiden, das Ammoniak vollständig durch Wasserstoff verdrängt und dann erst erkalten gelassen.

Auf diese Weise erhielten wir in reproduzierbarer Form ein Chlorür, welches einen durchschnittlichen Gehalt von $98,5\%$ SmCl_2 aufwies. Es gelang uns nicht, die Reduktion trotz besonders dafür aufgewandter Bemühungen höher zu treiben. Auf diesen Umstand werden wir später noch zurückkommen.

1. 0,1189 g Substanz: 0,1550 g AgCl u. 0,0934 g Sn_2O_3 , entsprechend $67,74\%$ Sm u. $32,25\%$ Cl; $\text{Sm} : \text{Cl} = 1 : 2,019$,

2. 0,1452 g Substanz: 0,1889 g AgCl u. 0,1143 g Sm_2O_3 , entsprechend 67,88% Sm u. 32,18% Cl; $\text{Sm}:\text{Cl} = 2,011$.

Für SmCl_2 berechnet sich Sm 67,96 u. Cl 32,04.

Da der Gehalt an SmCl_3 im Chlorür pro 1% SmCl_3 den Chlorwert um 0,10% erhöht, der Gehalt an Oxychlorid SmOCl dagegen pro 1% desselben den Chlorwert um 0,12% erniedrigt, sind die aus den Analysen sich ergebenden Werte nicht eindeutig.

Wir vervollständigten deshalb die Analyse dadurch, daß wir die bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Chlorür entstehende Menge von Wasserstoff maßen. Denn die tief rotbraunen Lösungen des Chlorürs sind unbeständig und gehen unter Entfärbung und Wasserzersetzung in neutraler Lösung in Oxychlorid, bei Gegenwart von Salzsäure schneller in Chlorid über. Allerdings sind die Fehler bei dieser Methode in den Grenzen, auf welche es hier ankommt, wie man sich leicht überzeugen kann, nicht unerheblich. Immerhin gestattet dieselbe die Mindestmenge des vorhandenen Chlorürs genau festzustellen.

0,1054 g Substanz gaben 5,74 cm³ Wasserstoff feucht bei 13,9° u. 747,00 mm (11°). Dies entspricht 98,50% SmCl_2 . 0,1155 g Substanz gaben 6,18 cm³ Wasserstoff feucht bei 17,3° u. 763,30 mm (16°). Dies entspricht 97,52% SmCl_2 .

Wir haben dann auch versucht, die Reduktion des Samariumchlorids, wie dies auch C. MATIGNON u. E. CAZES bereits getan haben, mit Aluminiumpulver durchzuführen und bedienten uns dabei der von O. RUFF angegebenen wichtigen Verbesserungen dieser allgemeinen Reduktionsmethode. Die bei den Vorversuchen erhaltenen Resultate waren jedoch so wenig ermutigend, daß wir dieselbe verließen.

Endlich versuchten wir, durch Reduktion der Lösung des Samariumchlorids in wasserfreiem Pyridin an der Kathode zu dem Chlorür zu gelangen. Unsere diesbezüglichen Versuche sind nicht ungünstig verlaufen und wir werden darüber später berichten.

Die Angaben C. MATIGNON's u. E. CAZE's¹⁾ über die Eigenschaften des Samariumchlorürs können wir bestätigen. Es seien noch folgende Ergänzungen hinzugefügt.

Das beste von uns erhaltene Chlorür begann bei 740° zu einer tief braunschwarzen, zähen Flüssigkeit zu schmelzen. Dieselbe er-

¹⁾ *Ann. Chim. Phys.* (8) 8 (1906), 422.

starrt beim Erkalten zu feinen, langen, rotbraunen Nadeln. Die Farbe des Samariumchlorürs ist durch eine außerordentliche Intensität ausgezeichnet und erinnert darin stark an die braunschwarzen sauerstoffreicheren Praseodym- und Terbiumoxyde. Trotzdem es uns, wegen der unzulänglichen Löslichkeit des Chlorürs bisher nicht gelungen ist, die Konstitution desselben aufzuklären, so erscheint es uns doch unwahrscheinlich, besonders im Hinblick auf die tiefe Färbung des Samariumchlorürs, im Gegensatz zu den farblosen Europiumchlorür, daß beiden Salzen die gleiche Konstitution zukommt. Es sei daran erinnert, daß das schwachgelbe CeO_2 und das tiefbraunschwarze PrO_2 in ihrem Aufbau vollkommen voneinander verschieden sind. Bei dem ersteren liegt vierwertiges Cer vor, dagegen ist das letztere ein Produkt verschiedener Oxydationsstufen.

Die Intensität der Färbung des Samariumchlorürs ist so stark, daß sich durch dieselbe bereits Spuren dieses Elementes in Erdgemischen bei der Reduktion der Chloride feststellen lassen. Ein Europiumoxyd, welches wir dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. Dr. ing. CARL FREIHERR AUER VON WELSBACH verdanken und welches nach seinen Angaben noch Spuren von Samarium enthält, zeigte nach der Umwandlung in das Chlorid und bei dessen Reduktion hell rotbraune Färbung. Diese Eigenschaft kann somit für die sichere und einfache Erkennung des Samariums, auch wenn dasselbe in großer Verdünnung vorliegt, herangezogen werden.

In Wasser löst sich das Chlorür sofort mit tiefrotbrauner Farbe auf. Die Lösung ist, selbst in einer Wasserstoffatmosphäre nicht beständig. Auch die Gegenwart von Alkalichloriden verhindert die sofort eintretende Zersetzung nicht. Dieselbe geht in neutraler Lösung unter Entfärbung und Wasserstoffentwicklung vor sich, wobei sich basisches Chlorid abscheidet. Bei Gegenwart von Wasserstoffionen tritt die Zersetzung spontan ein.

Durch Zugabe von Alkalisulfatlösung fällt aus der Lösung des Chlorürs ein hell orangefarbener Niederschlag, der bedeutend beständiger ist. Allerdings ist das Sulfat wegen der nicht zu verhindernden Zersetzung der Chlorürlösung nicht in reiner Form zu erhalten.

Die Versuche, andere Lösungsmittel für das Samariumchlorür zu finden, waren bisher erfolglos. Weder in flüssigem Ammoniak, womit es ein Additionsprodukt bildet, noch in flüssigem Schwefel-

dioxyd bzw. flüssiger Cyanwasserstoffsäure ist es löslich. Auch flüssige Chloride wie Zinntetrachlorid, Phosphortri- bzw. -oxychlorid, Sulfurylchlorid usw. lösen nicht. In geschmolzenem Lithium- und Natriumchlorid scheint teilweise Lösung einzutreten. Organische Lösungsmittel, wie Alkohole, Ketone, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ester, Säureanhydride und Amine sind ohne Wirkung.

Dieses ungünstige Verhalten erschwert die eingehende Untersuchung des Samariumchlorürs außerordentlich. Wir hoffen aber trotzdem, über die Konstitution desselben in kurzer Zeit weitere Mitteilung machen zu können.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1927.

Dielektrizitätskonstante und Brechungsquotient.

Von W. HERZ.

VON RICHARD LORENZ und mir sind in einer Reihe von Arbeiten¹⁾ die Raumerfüllungszahlen mit Hilfe der CLAUSIUS-MOSSOTTI'schen Theorie berechnet worden, wobei wir sowohl die Brechungsquotienten wie die Dielektrizitätskonstanten benutzt haben. Dabei ergab sich, daß nach den Brechungsquotienten für sehr verschiedene Stoffe Raumerfüllungszahlen festgestellt werden konnten, die mit den nach anderen Methoden ermittelten Werten eine befriedigende Übereinstimmung zeigten. Dagegen war das bei Verwendung der Dielektrizitätskonstanten nur so lange der Fall, als die Molekeln der geprüften Stoffe keinen Dipolcharakter besaßen; polare Molekeln geben anomale Dispersion, wodurch die Anwendung der CLAUSIUS-MOSSOTTI'schen Theorie im Gebiete der Dielektrizitätskonstanten begrenzt ist. Dieses Ergebnis bot mir jetzt Veranlassung, eine Vergleichung der Werte vorzunehmen, die man erhält, wenn man die bei den Chemikern sehr vielfach gebrauchte Molrefraktion einmal mit Hilfe der Brechungsquotienten (bezogen auf die Na-Linie) und das andere Mal unter Verwendung der Dielektrizitätskonstanten (bezogen auf unendlich lange Wellen) feststellt:

$$\text{I. } \frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d}, \quad \text{II. } \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$$

(M Molgewicht, d Dichte des Stoffes bei der Temperatur t , bei welcher der Brechungsquotient n bzw. die Dielektrizitätskonstante D experimentell bestimmt sind). Das zu meinen Berechnungen erforderliche Tatsachenmaterial wurde den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen.

In erster Reihe prüfte ich eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen, und das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Man sieht, daß die beiden Ausdrücke I und II nahezu übereinstimmen, wie die letzte Längskolonne erweist, welche die Quotienten von I und II

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 127 (1923), 205, 369; 132 (1923), 35; 135 (1924), 370, 372; 138 (1924), 282.

enthält, die nur wenig von 1 abweichen und meist etwas größer sind. Das zum Schluß mit aufgeführte Thiophen fügt sich auch noch dieser Regelmäßigkeit. Die Molekeln dieser Stoffe dürften keinen Dipolcharakter besitzen.

Tabelle 1.

	<i>D</i>	<i>t</i> ⁰	<i>d</i>	<i>M</i>	I	II	I : II
Hexan	1,859	14,2	0,6645	86,12	28,85	29,88	0,966
Octan	1,934	13,8	0,7074	114,1	38,29	39,16	0,978
Dekan	1,966	13,8	0,7278	142,2	47,59	48,49	0,981
Amylen	2,201	15,8	0,6664	70,08	30,07	24,83	1,211
Hexylen	1,960	18,7	0,6742	84,10	30,24	29,65	1,020
Decylen	2,236	16,7	0,7721	140,2	52,98	47,72	1,110
Benzol	2,288	18	0,8800	78,05	26,64	26,18	1,018
Toluol	2,33	16,5	0,8684	92,06	32,56	31,06	1,048
m-Xylol	2,376	18	0,8688	106,1	38,40	35,90	1,070
Äthylbenzol	2,416	14,6	0,8708	106,1	39,07	35,73	1,093
Propylbenzol	2,355	13,8	0,8681	120,1	43,04	40,38	1,066
i-Propylbenzol	2,369	17	0,8662	120,1	43,45	40,39	1,071
Mesitylen	2,298	14,2	0,8666	120,1	41,85	40,72	1,028
Cymol	2,249	17	0,8600	134,1	45,84	45,18	1,015
Thiophen	2,76	16	1,0680	84,10	29,12	24,30	1,198

Als weiteres Material wurden halogenierte Kohlenwasserstoffe herangezogen. Wie die Tabelle 2 lehrt, ist hier angenähert nur Gleichheit beider Ausdrücke beim Tetrachlorkohlenstoff vorhanden, dessen Molekeln sicherlich keine Dipolnatur zugeschrieben werden kann. Dagegen sind in allen anderen Fällen die mit den Dielektrizitätskonstanten berechneten Werte erheblich größer als die mit den Brechungsquotienten. Die Molekeln aller dieser Stoffe haben

Tabelle 2.

	<i>D</i>	<i>t</i> ⁰	<i>d</i>	<i>M</i>	I	II	I : II
Chloroform	5,14	22	1,4880	117,4	45,75	21,40	2,138
Tetrachlorkohlenstoff	2,246	18	1,5978	153,8	28,25	26,51	1,066
Methyljodid	7,1	20,4	2,2582	141,9	42,12	19,40	2,171
Bromoform	4,51	20,7	2,8190	252,8	48,35	30,22	1,600
Äthylenchlorid	10,4	20	1,2501	98,95	60,01	21,04	2,852
Äthylidenchlorid	10,86	15,8	1,1800	98,95	64,30	21,16	3,039
Äthylbromid	9,5	20	1,4555	109,0	55,35	19,11	2,896
Äthylenbromid	4,865	18	2,1830	187,9	48,46	27,01	1,794
Acetylentetrabromid	7,1	20	2,8748	345,7	80,63	42,66	1,890
Allylchlorid	8,2	20	0,9379	76,49	57,57	20,44	2,817
Allylbromid	7,0	20	1,3980	121,0	57,70	23,95	2,409
Chlorbenzol	10,95	10,8	1,1180	112,5	77,31	31,09	2,487
Brombenzol	5,2	20	1,4914	157,0	61,41	34,03	1,805
α-Bromnaphthalin	5,17	19	1,4868	207,0	80,97	51,32	1,578
Acetylchlorid	15,9	20	1,1051	78,58	59,19	16,85	3,513

Dipolcharakter, und man könnte daran denken, aus der Verschiedenheit der Quotienten von I und II auf die Größe der Dipolmomente zu schließen; je größer die Abweichung von I:II von der Einheit wird, desto stärker müßte sich der Dipolcharakter der Molekeln bemerkbar machen.¹⁾

Vergleichen wir in dieser Tabelle je zwei Verbindungen, die sich nur dadurch unterscheiden, daß die einen Bromatome an Stelle von Chloratomen enthalten, so finden wir durchgehend, daß die Quotienten I:II bei den bromierten Verbindungen kleiner als bei den chlorierten ausfallen.

In Tabelle 3 folgen Ester, Äther, Alkohole, Säuren, Ketone und Aldehyde. Die Dipolnatur der Molekeln dieser Stoffe gibt sich durch große Abweichungen der Ausdrücke I und II zu erkennen.

Tabelle 3.

	<i>D</i>	<i>t</i> ^o	<i>d</i>	<i>M</i>	I	II	I:II
Äthyläther	4,32	21	0,7166	74,08	54,31	22,31	2,434
Äthylnitrat	19,7	20	1,1050	91,05	71,01	19,30	3,679
Diäthylsulfit	15,6	20	1,088	138,2	105,3	31,83	3,308
Äthylformiat	9,102	14,5	0,9200	74,05	58,74	18,01	3,262
Methylacetat	7,08	20	0,9339	74,05	53,09	18,11	2,931
Äthylacetat	6,11	20	0,9007	88,06	61,60	22,25	2,769
Propylacetat	5,73	19	0,8864	102,1	70,50	26,93	2,613
i-Butylacetat	5,26	19,5	0,8724	116,1	78,09	31,59	2,472
Äthylpropionat	5,64	18,5	0,8891	102,1	69,74	26,90	2,593
Äthylbutyrat	5,08	18	0,8797	116,1	76,05	31,60	2,173
Äthylchloracetat	10,4	20	1,2821	157,0	92,83	32,18	2,885
Äthyltrichloracetat	7,8	20	1,3826	191,4	96,05	37,25	2,578
Anisol	4,35	20	0,9878	106,1	56,67	33,00	1,717
Methylbenzoat	6,58	18	1,0905	136,1	81,11	37,52	2,145
Äthylbenzoat	6,03	19	1,0473	150,1	89,78	42,58	2,108
Benzylecyanid	18,4	20	1,0176	117,1	98,15	35,22	2,787
Methylalkohol	31,2	20	0,7918	32,03	36,80	8,23	4,471
Äthylalkohol	25,8	20	0,8000	46,05	51,35	12,78	4,018
Propylalkohol	22,2	20	0,8044	60,06	65,41	17,52	3,733
Butylalkohol	19,2	19	0,8099	74,08	78,52	22,13	3,548
sek. Butylalkohol	15,5	19	0,8072	74,08	76,04	22,12	3,438
iso-Butylalkohol	20,0	20	0,8015	74,08	79,82	22,16	3,602
Glykol	41,2	20	1,1072	62,05	52,15	14,40	3,621
Benzylalkohol	13,0	20	1,0427	106,1	81,40	32,41	2,512
Essigsäure	9,7	18	1,0495	60,03	42,53	12,99	3,274
Buttersäure	3,6	18	0,9587	88,06	36,74	22,16	1,658
Acetaldehyd	14,8	20	0,7799	32,03	33,74	11,57	2,916
Benzaldehyd	18,0	20	1,0454	96,05	78,09	32,15	2,429
Furfurol	41,7	20	1,1594	96,03	77,14	25,43	3,033
Aceton	21,5	20	0,7912	58,05	64,00	16,15	3,963
Acetophenon	18,1	20	1,0293	120,1	99,26	36,28	2,736

¹⁾ Über genauere theoretische Beziehungen dieser Verhältnisse vgl. die richtigen Abhandlungen von L. EBERT, *Z. phys. Chem.* 113 (1924), 1; 114 (1925), 430.

Der Wert mit der Dielektrizitätskonstanten übersteigt den mit dem Brechungsquotienten stets um ein Vielfaches. Als Regelmäßigkeit finden wir bei diesen Verbindungen, daß in homologen Reihen die Quotienten von I und II mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnehmen. In demselben Sinne ist wohl auch die Tatsache zu deuten, daß die Quotienten bei den aromatischen Verbindungen, die mit dem Benzolring allein schon sechs Kohlenstoffatome in die Formel hereinbringen, kleiner sind als bei den hier mitgeteilten aliphatischen Stoffen der entsprechenden Verbindungsklasse (vgl. z. B. die Ester der Fettsäuren mit denen der Benzoesäure oder die aliphatischen Alkohole mit Benzylalkohol usw.).

Tabelle 4.

	<i>D</i>	<i>t</i> ^o	<i>d</i>	<i>M</i>	I	II	I : II
Nitromethan	39,4	20	1,1354	61,03	49,86	12,49	3,992
Nitrobenzol	36,45	18	1,2060	125,1	95,64	32,72	2,923
o-Nitrotoluol	27,7	18	1,1650	137,1	105,8	37,41	2,828
Acetonitril	38,8	20	0,7800	41,03	48,73	11,11	4,386
Benzonitril	26,5	20	1,005	103,1	91,79	31,56	2,908
Essigsäureanhydrid . .	20,5	20	1,0816	102,1	81,81	22,38	3,656
Anilin	7,316	18	1,0240	93,07	61,62	30,58	2,015
Benzylamin	4,6	20	0,9827	107,1	59,45	34,41	1,728
Methylanilin	6,0	20	0,9891	107,1	67,67	35,60	1,901
Dimethylanilin	4,48	20	0,9675	121,1	67,22	40,82	1,647
Äthylanilin	5,9	20	0,9632	121,1	77,98	40,41	1,930

Tabelle 4 enthält schließlich noch eine Reihe weiterer Verbindungen, bei denen Dipolcharakter und Überwiegen von I über II stark ausgeprägt sind. In der Reihe Nitrobenzol–Nitrotoluol sowie der Amine (mit Ausnahme einer Unstimmigkeit beim Äthylanilin), zeigt sich die oben erwähnte Regelmäßigkeit wieder, daß die Quotienten von I und II mit wachsenden Molgewichten sinken; auch die kleineren Werte bei aromatischen Verbindungen lassen sich bei Nitromethan–Nitrobenzol oder Acetonitril–Benzonitril beobachten.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 12. Februar 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1927.

Über das ternäre System Blei-Antimon-Arsen.

Von E. ABEL und O. REDLICH.

Mit 5 Figuren im Text und einer Tafel.

Über das System Blei-Antimon-Arsen liegen unseres Wissens bisher metallographische Untersuchungen nicht vor¹⁾. Die drei binären Grenzsyste²⁾ sind im wesentlichen bekannt, sofern man von jenen Konzentrationsbereichen (über 50 Atomprozent Arsen) absieht, in welchen die Flüchtigkeit des Arsens eine Untersuchung nach den üblichen Methoden unmöglich macht. Auf ein entsprechendes Konzentrationsintervall mußte sich naturgemäß auch vorliegende Untersuchung beschränken.

Apparatur und Methodik.

Ofen. Zunächst wurde in einer Tonmuffe geschmolzen, die mit einem Heizdraht umwickelt und mit Asbest und Kieselgur isoliert war. Später verwendeten wir ein Silitrohr (Gebrüder Siemens, Berlin-Lichtenberg)

(Fig. 1), dessen Mittelteil durch Kieselgur geschützt wurde; die beiden eisernen Deckel (innen durch eine dicke Asbestschicht

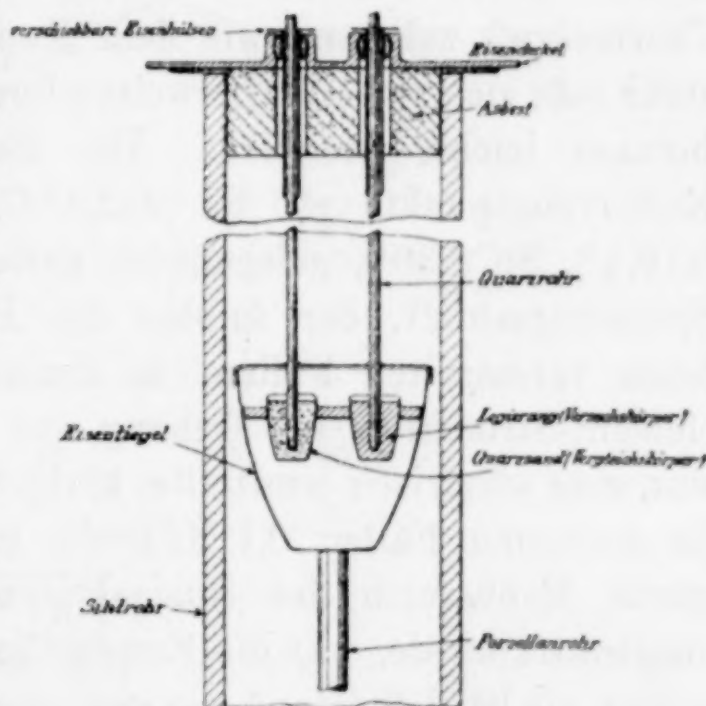


Fig. 1.

¹⁾ Zwei ternäre arsenarme Schmelzen wurden gelegentlich von H. J. ROAST und C. F. PASCOE, *Foundry* 51 (1923), 67, in anderem Zusammenhange untersucht.

²⁾ Pb-Sb: W. GONTERMANN, *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 419. — R. S. DEAN, *Journ. Am. Chem. Soc.* 45 (1923), 1683 (daselbst ältere Literatur); R. S. DEAN u. W. E. HUDSON, l. c. 46 (1924), 1778; R. S. DEAN, W. E. HUDSON und M. F. FOGLE, *Journ. Ind. Eng. Chem.* 17 (1925), 1246; L. GUILLET, *Compt. rend.* 182 (1926), 1362; Engl. Pat. Nr. 248458 der Western Electric Co. Pb-As: K. FRIEDRICH, *Metallurgie* 3 (1906), 41. Sb-As: N. PARRAVANO und P. DE CESARIS, *Gazz. chim.* 42, I. (1912), 341.

isoliert) waren in einem Gestänge geführt und durch Schrauben angezogen. Zur Erzielung möglichst gleichmäßiger Temperaturen waren die Tiegel mittels einer Eternitscheibe in einen weiten Eisentiegel eingehängt, welcher mittels eines Porzellanrohres im unteren Deckel derart befestigt war, daß er die Wand des Silitrohres nicht berührte. Die Schutzrohre der Thermoelemente waren in Eisenhülsen eingekittet, welche in Ausnehmungen des oberen Deckels schwenkbar und verschiebbar eingepaßt wurden.

Thermoelemente, Meßgenauigkeit. Die thermische Analyse wurde nach der Differenzmethode mittels des bekannten Apparates von SALADIN mit Doppelspiegelgalvanometer (Siemens u. Halske) und photographischer Registrierung durchgeführt. Als Thermoelement diente die Kombination Silber – Konstantan, der etwa dieselbe Thermokraft zukommt wie dem Kupfer – Konstantan – Paar; die Lötstelle läßt sich vorteilhafterweise ohne fremdes Lötmetall am Bunsenbrenner leicht herstellen. Die Eichung erfolgte an Hand der Erstarrungspunkte von Sn ($232,4^{\circ}\text{C}$), Bi ($271,0^{\circ}$), Pb ($327,4^{\circ}$), Zn ($419,4^{\circ}$), Sb (630°), gelegentlich auch mittels Cd ($320,9^{\circ}$). Für den Spannungsabfall, der infolge des Peltiereffekts eintritt, wurde in jenen vereinzelt Fällen, in denen der Widerstand im Thermoelement-Stromkreis bei Eichung und Messung wesentlich verschieden war, eine empirisch ermittelte, übrigens kaum belangreiche Korrektur (in extremen Fällen 0,1 Millivolt) angebracht. Da regelmäßig der ganze Meßbereich des Spiegelgalvanometers (ohne Kompensation) ausgenützt wurde, war die Empfindlichkeit bei tieferen Temperaturen größer als bei höheren ($1\text{ mm auf dem Negativ} = 0,05\text{ mV} = 0,9^{\circ}$ bei 300° ; $1\text{ mm} = 0,13\text{ mV} = 1,9^{\circ}$ bei 600°). Kontrollaufnahmen (jede Legierung wurde mindestens zweimal, gewöhnlich drei- bis viermal aufgenommen) stimmten in der Regel innerhalb 0,1 mV untereinander überein, einige wenige, besonders arsen- und antimonreiche Legierungen ausgenommen, bei denen sich Konzentrationsänderungen durch Verdampfung bemerkbar machten.

Material. Zur Verwendung gelangte Blei puriss. I von Kahlbaum, Antimon „Kahlbaum“ und Arsen „Kahlbaum“. Die Legierungen wurden über den Bunsenbrenner zusammengeschmolzen, zur Vermeidung von Saigerung abgeschreckt und hierauf analysiert; Sb + As, sowie As nach Destillation mit Hydrazinbromid, wurde mittels auf die reinen Metalle gestellter $n/10\text{ KBrO}_3$ -Lösung titriert¹⁾,

¹⁾ LUNGE-BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. II, S. 154, 442.

Blei in bleireichen Legierungen aus der Differenz oder als Sulfat nach Auflösen in Salpetersäure–Weinsäure¹⁾, in bleiärmeren Legierungen als Sulfat nach Abtrennung mittels Schwefelnatrium bestimmt. — Die Aufnahme selbst geschah im Stickstoffstrom (Stickstoff gereinigt über glühendem Kupfer); daß keine merkliche Störung durch Verkrätzung erfolgte, geht aus der oben erwähnten guten Übereinstimmung von Aufnahmen hervor, die wir hintereinander mit dem gleichen Material ausgeführt hatten.

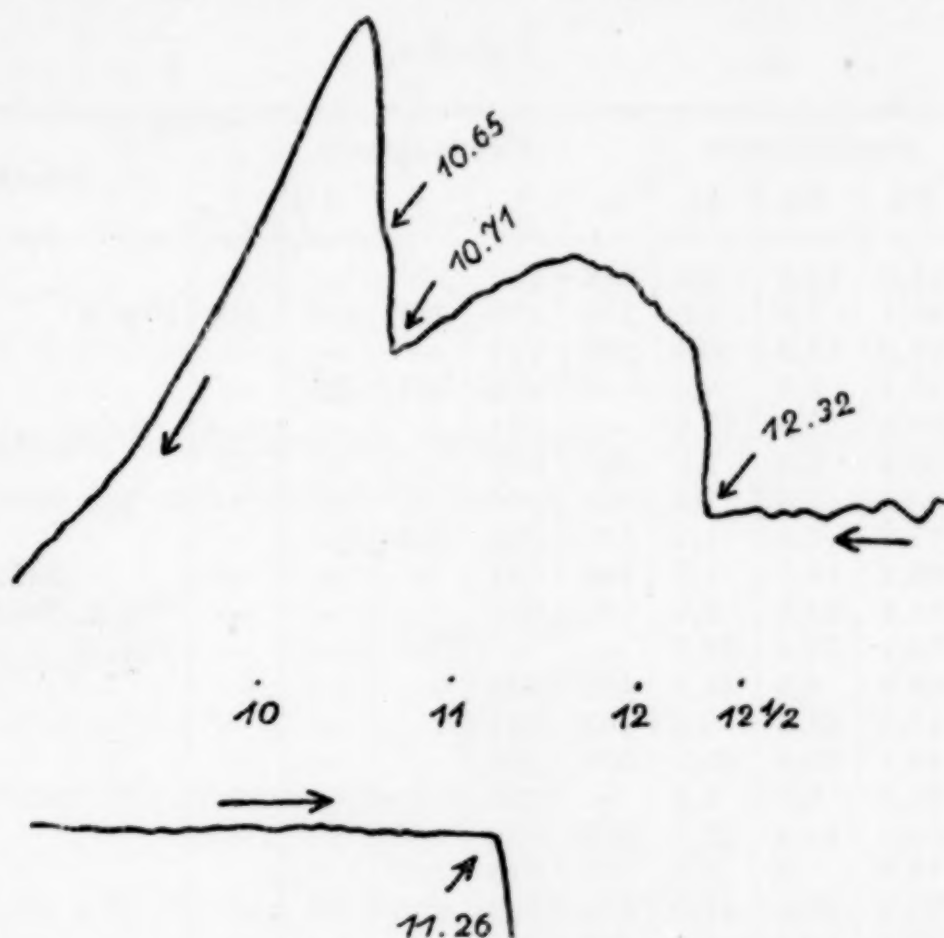


Fig. 2. Legierung 38.

Schliffe. Als Poliermittel diente Tonerde (DUJARDIN Nr. 3 und Nr. 1), als Ätzmittel bewährte sich nach mannigfachen anderweitigen Versuchen nur die von DEAN und HUDSON (l. c.) angegebene Mischung, 3 Teile Eisessig, 1 Teil 9%iges Wasserstoffperoxyd (besser noch 3%ig). Ein Metallmikroskop der Firma Reichert, Wien, leistete, obzwar älteren Datums, vorzügliche Dienste.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse und die Zusammensetzung der Legierungen sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Die in ihr enthaltenen Angaben sind photographisch

¹⁾ Die Salpetersäure wird durch sehr vorsichtiges Erhitzen mit Schwefelsäure vertrieben.

gewonnenen Kurven von der Art der Figg. 2 u. 3 entnommen; Abszisse ist die Temperatur (in Millivolt), Ordinate die Temperaturdifferenz des Metalls gegen den Vergleichskörper (Quarzsand). In Spalte a der Tabelle ist die Temperatur des Beginns der primären Kristallisation, in Spalte b die der beginnenden eutektischen Kristallisation angeführt. Kleinere thermische Effekte unterhalb der Temperatur der eutektischen Kristallisation sind in die Spalten c, d und e eingetragen.

Tabelle.

Legierung Nr.	Atomprozent			Celsiusgrade					Anmerkung
	Pb	Sb	As	a	b	c	d	e	
1	81,0	19,0	0,0	256	252	—	—	—	Fig. 3
2	95,4	2,6	2,0	309	290	267	257	248	
3	86,0	14,0	0,0	275	244	—	—	—	
4	92,7	0,8	6,6	—	291	257	249	—	
5	87,8	0,0	12,2	—	294	—	—	—	
6	98,4	0,0	1,6	324	292	—	—	—	
7	98,8	0,0	1,2	321	289	—	—	—	
8	97,7	0,8	1,5	319	291	282	—	—	
9	80,4	18,0	1,6	265	251	—	—	—	Bei 253° } kleiner Fig. 9. Bei 252° } Effekt Fig. 6
10	81,4	15,9	2,7	261	249	—	—	—	
11	54,1	19,4	26,5	—	—	—	—	—	
12	65,2	0,0	34,8	442	294	—	—	—	
13	41,2	58,8	0,0	465	254	—	—	—	
14	28,1	46,8	25,1	504	256	—	—	—	
15	91,8	0,0	8,2	—	294	—	—	—	
16	58,3	19,6	22,1	395	262	—	—	—	
17	76,0	5,0	19,0	389	275	261	—	—	Fig. 7
18	67,7	19,6	12,7	379	262	255	—	—	
19	10,0	90,0	0,0	606	261	—	—	—	
20	38,0	0,0	62,0	544	295	—	—	—	
21	20,4	52,0	27,6	525	258	—	—	—	
22	28,9	27,0	44,1	533	259	253	—	—	
23	5,7	52,3	42,0	576	251	—	—	—	
24	34,0	52,0	14,0	480	251	248	—	—	
25	62,3	30,2	7,5	365	252	250	245	—	Fig. 8 Fig. 10
26	38,4	29,8	31,8	473	250	245	—	—	
27	41,1	12,8	46,1	510	256	247	—	—	
28	89,8	5,2	5,0	275	261	252	243	—	
29	89,4	1,3	9,3	297	280	—	—	—	
30	79,6	16,5	3,9	258	250	—	—	—	
31	93,8	1,0	5,2	285	274	253	246	—	
32	85,7	9,1	5,2	—	259	253	243	—	
33	76,7	21,4	1,9	279	250	248	—	—	Fig. 2
34	76,1	20,4	3,5	275	247	—	—	—	
35	76,4	18,7	4,9	280	249	243	—	—	
36	95,5	2,2	2,3	302	278	—	—	—	
37	85,1	5,0	9,9	310	275	259	251	—	
38	89,5	8,7	1,8	281	251	249	—	—	
39	75,9	14,9	9,2	304	259	254	—	—	
40	20,8	38,4	40,8	514	251	—	—	—	

Die Flächen der primären Kristallisation sind in den Figg. 4 u. 5 durch Schichtenlinien und durch ihre Schnittlinie, die Linie

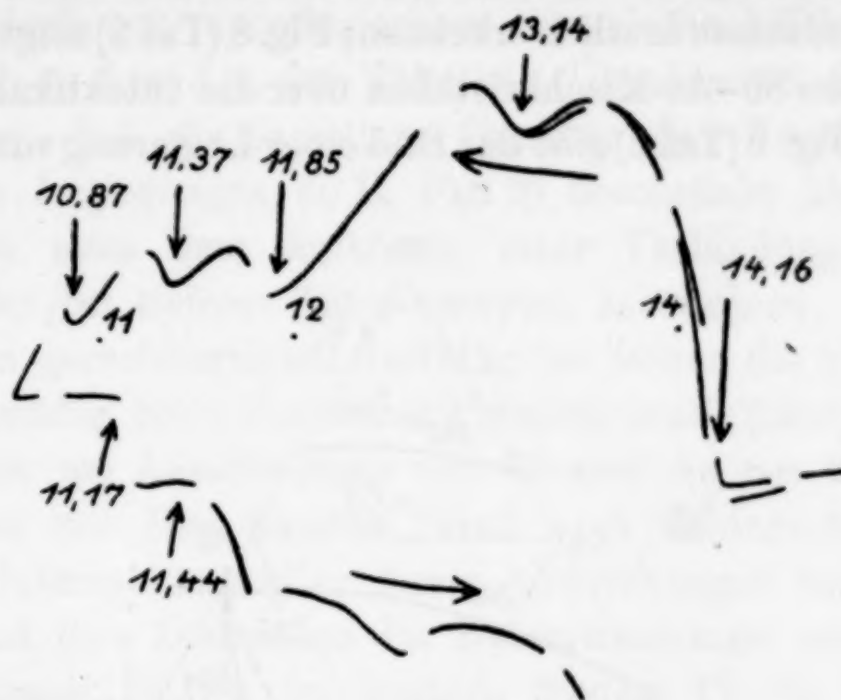


Fig. 3. Legierung 2.

der eutektischen Kristallisation, dargestellt. Diese Darstellung steht in Übereinstimmung mit den Schliffbildern: Fig. 6 (Taf. 2) zeigt die hellen,

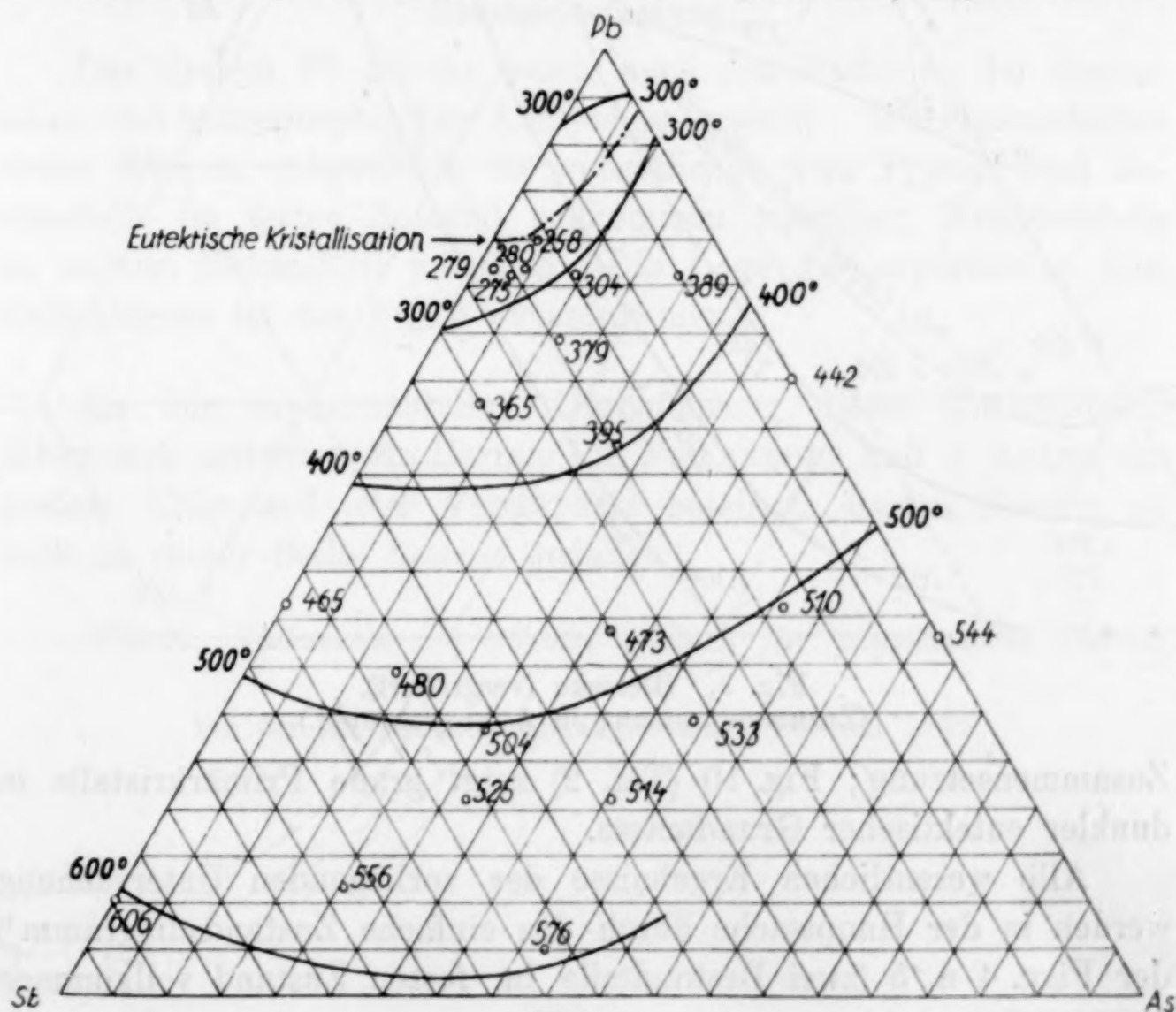


Fig. 4.

Flächen der primären Kristallisation, Linie der eutektischen Kristallisation. (Zusammensetzung in Atomprozenten).

länglichen arsenreichen Mischkristalle in dunkler Grundmasse; die starke Vergrößerung der Fig. 7 (Taf. 2) läßt den eutektikalen Charakter der dunkeln Grundmasse deutlich erkennen; Fig. 8 (Taf. 2) zeigt einen kleinen Überschuß von Sb-As-Mischkristallen über die eutektikale Zusammensetzung an; Fig. 9 (Taf. 2) gibt das Bild einer Legierung von eutektischer

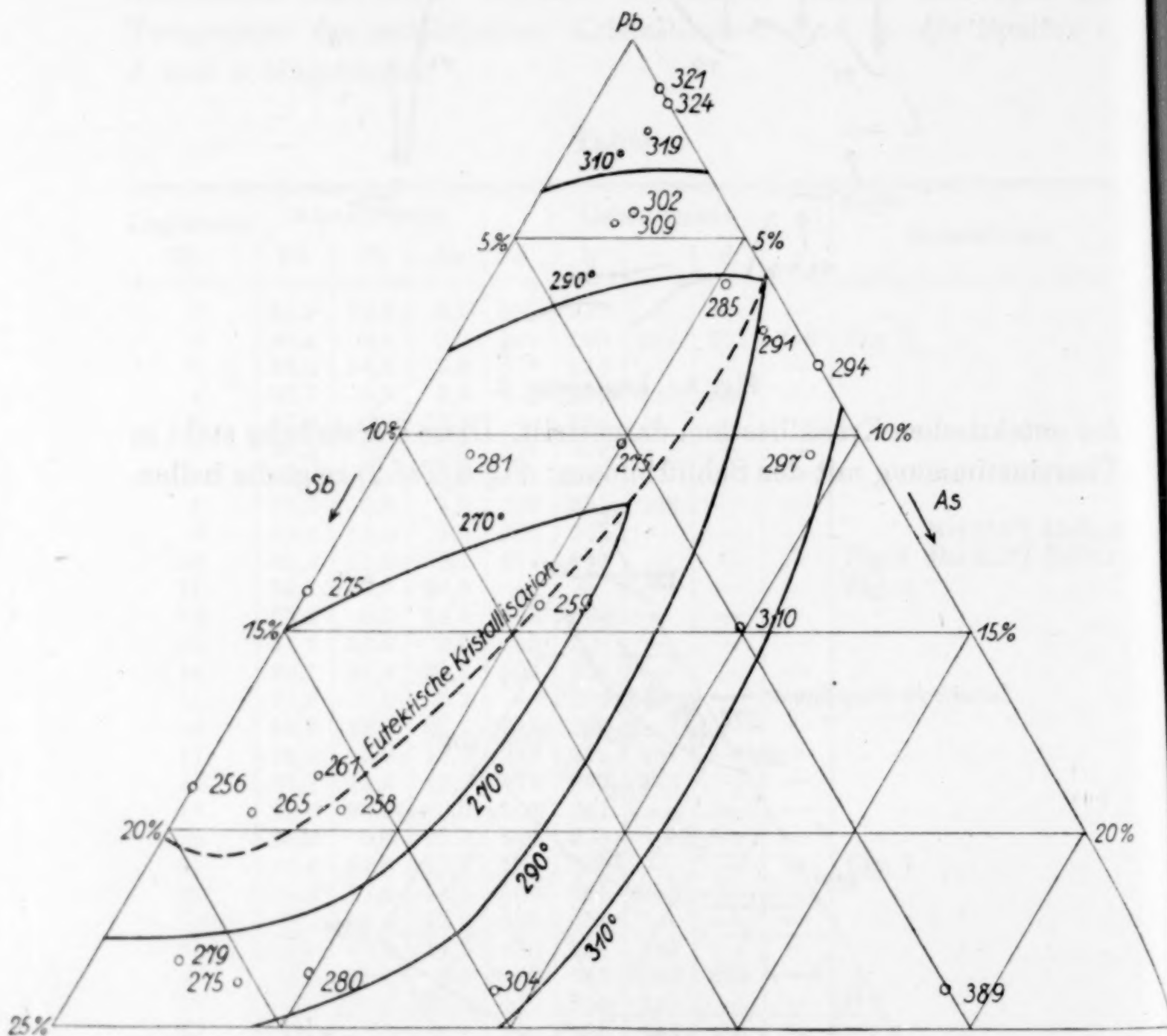


Fig. 5. Bleiecke (vergrößert).
(Zusammensetzung in Atomprozenten.)

Zusammensetzung; Fig. 10 (Taf. 2) zeigt graue Primärkristalle in dunkler eutektischer Grundmasse.

Alle wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung werden in der Hauptsache durch das einfache Zustandsdiagramm¹⁾ der Figg. 4 u. 5 (zwei Bestandteile im festen Zustand vollkommen

¹⁾ Vgl. hierzu R. SAHMEN u. A. v. VEGESACK, *Z. phys. Chem.* 59 (1907), 257; 60 (1907), 507; E. JÄNECKE, l. c. 59 (1907), 697.

mischbar, beide unlöslich im dritten Bestandteil) dargestellt; immerhin bleiben einige, wenn auch weniger auffallende und minder wichtige, so doch gut reproduzierbare thermische Effekte noch ungeklärt (Spalte c, d und e der Tabelle). Überdies ist der Umstand bemerkenswert, daß die lamellare Struktur des Eutektikums auf einige wenige Legierungen (z. B. Fig. 9) beschränkt bleibt. Diese Erscheinungen etwa dem Auftreten einer Verbindung oder einer Mischungslücke (bei tieferen Temperaturen) zuzuordnen, scheint uns vorläufig kaum gerechtfertigt. Auffällig ist ferner die Struktur und die verhältnismäßig helle Farbe der Primärkristalle (Blei) in Fig. 10; ob es sich hier um Ausscheidung von Sb und As aus übersättigten Mischkristallen mit Blei handelt, muß noch dahingestellt bleiben. Die nähere Untersuchung aller dieser Abweichungen vom einfachen Diagramm und ihre Diskussion im Zusammenhange mit den wichtigen Ergebnissen DEAN's im binären System Pb–Sb (Löslichkeit von Sb in festem Pb) ist von uns geplant.

Zusammenfassung.

Das System Pb–Sb–As wurde nach den Methoden der thermischen und mikrographischen Analyse untersucht. Die Eigenschaften dieses Systems entsprechen im wesentlichen dem Typus: zwei Bestandteile im festen Zustand vollkommen mischbar, Mischkristalle im dritten Bestandteil unlöslich. Die Lage der eutektischen Kristallisationen ist der Fig. 5 zu entnehmen.

An der experimentellen Durchführung dieser Untersuchung haben sich zeitweise die Herren PH. FEILENDORF und J. ADLER mit großem Eifer und viel Verständnis beteiligt; beiden Herren sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1927.

Die Klärpunkte kristallinischer Flüssigkeiten.

Von W. HERZ.

Vor einiger Zeit haben R. LORENZ und ich¹⁾ es unternommen, die Umwandlungspunkte kristallisierter Stoffe in die Regeln der übereinstimmenden Zustände einzubeziehen. Dabei war uns von vornherein klar, daß allgemeine Ergebnisse bei den Umwandlungstemperaturen sehr stark durch die chemische Natur der Stoffe beeinflußt werden müssen, während die Regeln der übereinstimmenden Zustände für einen „mittleren idealen physiko-chemischen Stoff“ gelten. Erschwert mußte das Auffinden von Gesetzmäßigkeiten weiterhin dadurch werden, daß ein Stoff mehrere Umwandlungspunkte besitzen kann, und wir nicht wissen, welche von den verschiedenen Umwandlungspunkten bei zu vergleichenden Stoffen sich tatsächlich entsprechen. Um so auffälliger war es, daß wir trotz dieser Schwierigkeiten für das Verhältnis Umwandlungstemperatur zu Schmelzpunkt (in absoluter Zählung) einen immerhin brauchbaren Mittelwert von 0,8 anzugeben in der Lage waren.

Dieses günstige Ergebnis veranlaßte mich, die Klärpunkte anisotroper „kristallinischer“ Flüssigkeiten in analoger Weise zu betrachten und zu prüfen, ob sich zwischen den Klärtemperaturen und den Schmelzpunkten auch bei diesen Gebilden ein ungefähr übereinstimmendes Verhältnis berechnen läßt. Ebenso wie bei den Umwandlungstemperaturen fester Kristalle mußte auch bei den Klärpunkten anisotroper Flüssigkeiten der individuelle Stoffcharakter sich stark geltend machen, und auch hier ist die Möglichkeit mehrerer Klärpunkte vorhanden.

Das Material entnehme ich den Physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL. Dort sind 84 organische kristallinische Flüssigkeiten aufgeführt, die zur Prüfung herangezogen werden können; ein Teil der Temperaturpunkte ist allerdings nicht genau bestimmt, so daß die gebildeten Quotienten Schmelzpunkt zu Klärpunkt in absoluter Zählung nur ungefähre Werte liefern.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 374.

Sechs Stoffe, bei denen der Klärpunkt in den Tabellen als unter dem Schmelzpunkt liegend angegeben ist, habe ich fortgelassen, weil es sich bei meinen Untersuchungen nicht um metastabile, sozusagen zufällige Gebilde handeln konnte. Anorganische kristallinische Flüssigkeiten sind nicht bekannt.

Um Platz zu sparen, möchte ich die von mir zusammengestellte Tabelle der Klär- und Schmelzpunkte der erwähnten 84 Verbindungen nicht ausführlich veröffentlichen, da sich die Daten ohne weiteres aus dem „LANDOLT-BÖRNSTEIN“ ersehen lassen. Ich will vielmehr nur die wesentlichen Ergebnisse mitteilen. Das allgemeine Mittel der absolut gezählten Schmelzpunkte durch die Klärpunkte ($T_e : T_{Kl}$) beträgt für die 84 Fälle 0,911. Der niedrigste Quotientenwert mit 0,768 liegt um knapp 16% tiefer, der größte mit 0,989 um etwa 8,5% höher. Eine gewisse Gleichartigkeit in diesem Verhalten ist also nicht zu verkennen. Noch deutlicher tritt die Übereinstimmung hervor, wenn man die Zahlen der auf die verschiedenen Quotientenwerte von $T_e : T_{Kl}$ kommenden Fälle genauer betrachtet.

Unter 0,83 liegen	10 Fälle
Zwischen 0,830 und 0,849 liegen	2 „
„ 0,850 „ 0,869 „	7 „
„ 0,870 „ 0,889 „	6 „
„ 0,890 „ 0,909 „	9 „
„ 0,910 „ 0,929 „	12 „
„ 0,930 „ 0,949 „	9 „
„ 0,950 „ 0,969 „	15 „
„ 0,970 „ 0,989 „	14 „

Man sieht hier ganz klar, wie sich die Fälle nach den höheren Quotientenwerten zusammendrängen, und wenn man von den häufigeren Quotienten (von 0,890 an) das Mittel nach dem folgenden Schema

$$\frac{9 \cdot 0,8995 + 12 \cdot 0,9195 + 9 \cdot 0,9395 + 15 \cdot 0,9595 + 14 \cdot 0,9795}{59}$$

bildet, so erhält man 0,944.

Es erscheint zulässig, den Wert 0,94 als den wahrscheinlichsten Durchschnitt für das Verhältnis von Klär- zu Schmelzpunkt bei kristallinen Flüssigkeiten als einen übereinstimmenden Punkt anzusprechen.

Gegen diese Angabe ließe sich vielleicht das Folgende anführen. Wenn man in den LANDOLT-BÖRNSTEIN'schen Tabellen sich die Verbindungen ansieht, die zur Berechnung des Mittelwertes benutzt

worden sind, so ergibt sich, daß die Stoffe einer verhältnismäßig geringen Zahl von Verbindungstypen angehören. Das liegt nun daran, daß die Eigenschaft der Anisotropie im flüssigen Zustande nur bei bestimmten Stoffklassen aufgefunden worden ist und daß sie an besondere Bedingungen der molekularen Gestalt gebunden zu sein scheint. Diese Besonderheit glaube ich aber vielmehr gerade zugunsten der Existenz eines konstanten Mittelwertes deuten zu dürfen.

*Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den
12. Februar 1927.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1927.

Zur Kenntnis der Vanadyl-malonsäure und ihrer Salze.

VON WALTER SCHRAMM.

Mit einer Figur im Text.

Allgemeiner Teil.

Im Anschluß an die Untersuchungen von JUL. MEYER und R. BACKA¹⁾ sowie JUL. MEYER und E. MARKOWICZ²⁾ über das Komplexbildungsvermögen des dreiwertigen Vanadins habe ich mich mit komplexen Salzen des vierwertigen Vanadins beschäftigt und zwar besonders mit den malonsäurehaltigen. Die Malonsäure zeigt nämlich ebenso wie die homologe Oxalsäure ein ungewöhnlich starkes Bestreben, komplexe Salze zu bilden und dabei sowohl in die Kationen als auch in die Anionen einzutreten. In der Literatur sind allerdings nur wenige solcher Verbindungen beschrieben, während von vierwertigen Metallen Malonatokomplexe bisher überhaupt noch nicht dargestellt wurden. Ich möchte nur kurz hinweisen auf die Malonato-kobaltiate³⁾, -kobaltiate⁴⁾, -ferriate⁵⁾, -chromiate⁶⁾ und -manganiate.⁷⁾ Einige interessante Malonato-tetrammin-kobaltikomplexe und Malonato-thalliate sollen noch näher untersucht und später die Ergebnisse dieser Arbeiten veröffentlicht werden.

Die Untersuchung der Vanadyl-malonsäure, $H_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$ und ihre Salze ergab bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. Die Kristallwassermoleküle wirken nämlich auf die Lichtabsorption ein und ändern durch spontanen Austritt oder beim Entwässern zumeist den Farbcharakter der Salze, und zwar in der Richtung Blau nach Violett und umgekehrt.

¹⁾ JUL. MEYER u. R. BACKA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **135** (1924), 177.

²⁾ JUL. MEYER u. R. MARKOWICZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **157** (1926), 211.

³⁾ A. WERNER, *A.* **386** (1912), 79 und JAMES COOPER DUFF, *Journ. Chem. Soc.* **123** (1923), 560; *C.* **1923**, III, 128.

⁴⁾ W. THOMAS, *Journ. Chem. Soc.* **119** (1921), 1140.

⁵⁾ A. SCHOLZ, *Wiener Monatshefte* **29** (1908), 439 u. R. F. WEINLAND u. F. W. SIERP, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **117** (1921), 67.

⁶⁾ LAPRAIK, *J. pr. Chem.* **47** (1893), 321.

⁷⁾ JUL. MEYER u. W. SCHRAMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 56.

Da ich über die Bindungsverhältnisse der Wassermoleküle und ihre Einwirkung auf die Lichtabsorption Aufschluß zu erhalten suchte, wurden zahlreiche Vanadyl-malonate dargestellt, deren Zusammenstellung ich der besseren Übersicht wegen gleich hier folgen lasse:

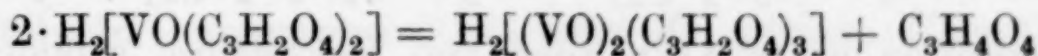
Tabelle 1.

$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4 H_2O H_2O Anhydrid	violett blau blaß violett, rosa, blau blaß violett	Ammonium- vanadyl-malonate
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	blaß blau (violettstichig)	Äthylendiamin- vanadyl-malonat
$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,5 H_2O	blaß violett blaß blau	Propylendiamin- vanadyl-malonate
$(\text{CN}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	blau	Guanidin-vanadyl- malonat
$(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$	blau	Triphenylguanidin- vanadyl-malonat
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Anhydrid	blaßviolett „	Pyridin-vanadyl- malonate
$(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	blaßblau	Chinolin-vanadyl- malonat
$(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	hellblau (Stich ins Grünliche)	γ -Pyridon- vanadyl-malonat
$(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})(\text{NH}_4) \cdot \text{H}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	blau (in größeren Kristallen violett- stichig)	Piperidin- Ammonium- vanadyl-malonat
$(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_4)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Anhydrid	hellblau „	Kaffeidin- vanadyl-malonate
$(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ Anhydrid	blaßblau leuchtend hellblau	Cinchonin- vanadyl-malonate
$(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ H_2O	blaßviolett bl.-v.-grünstichig	Strychnin- vanadyl-malonate
$\text{Li}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,5 H_2O	blau (schwach vio- lettstichig) stahlblau	Lithium-vanadyl- malonate
$\text{Na}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,75 H_2O 1,5 H_2O	violettstichig blau blau „	Natrium-vanadyl- malonate
$\text{K}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,5 H_2O Anhydrid	blau rosa „	Kalium-vanadyl- malonate
$\text{Rb}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Anhydrid	blau, rosa	Rubidium-vanadyl- malonate
$\text{Cs}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Anhydrid	„ „	Cäsium-vanadyl- malonate
$\text{Ag}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	blaßviolett	Silber-vanadyl- malonat
$\text{Ca}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 4 H_2O , 0,5 H_2O	blaßviolett hellblau, stahlblau	Calcium-vanadyl- malonate

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$\text{Sr}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,75 H_2O 0,5 H_2O	blaßviolett blaßblau	{	Strontium-vanadyl- malonate
$\text{Ba}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O}$ 0,5 H_2O , 0,25 H_2O Anhydrid	blaßblau, blaßviol. blaßblau, blaßblau blaßblau		
$\text{Tl}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	indigoblau	{	Thallium-vanadyl- malonat
$\text{Pb}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,5 H_2O 1,5 H_2O	sehr blaß violett blaßblau "		

Außer den Salzen der Alkalien, des Pyridins, Chinolins und des Piperidins, das mit dem Ammoniumsalz Mischkristalle bildet, waren alle Vanadyl-malonate infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser unschwer aus dem leichter löslichen Ammoniumsalz durch doppelseitige Umsetzung zu erhalten. Das Ammoniumsalz selbst wurde auf ähnliche Weise wie das analoge Ammonium-vanadyl-oxalat $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ dargestellt. Die leichtlöslichen Salze und die schwerlöslichen der Alkaloide (Cinchonin und Strychnin) und des Triphenylguanidins konnten nur über das schwerlösliche Bariumsalz durch Umsetzung mit den entsprechenden Sulfaten oder mit Schwefelsäure und der entsprechenden Basis, also über die freie Vanadyl-malonsäure, gewonnen werden. Auch der Weg über das noch schwerer lösliche und noch dazu zersetzliche Silber-salz erwies sich als gangbar. Die schön blauviolette wäßrige Lösung der freien Vanadyl-malonsäure $\text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ konnte im Vakuum über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht werden. Als versucht wurde, die hygroskopische Säure durch öfteres Verreiben mit abs. Alkohol zu reinigen, wurde überraschenderweise Malonsäure aus dem Komplex abgespalten, so daß vielleicht nach der Gleichung:



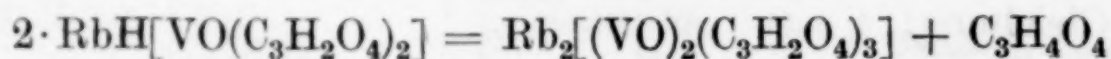
die freie, ebenfalls hygroskopische Divanadyl-malonsäure entstand, allerdings im unreinen Zustande. Aus dieser Divanadyl-malonsäure wurde mit Ammoniumcarbonat das entsprechende Ammoniumsalz erhalten, vermutlich als Heptahydrat, das entwässert

¹⁾ J. KOPPEL u. R. GOLDMANN, *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 281. Das Entwässerungsprodukt dieses Salzes war von hellgrüner Farbe.

²⁾ Aus V_2O_5 und Malonsäure ließ sich keine Vanadyl-malonsäure darstellen, dieselbe Erfahrung, die auch bei der Behandlung von V_2O_5 mit Oxalsäure (l. c.) gemacht wurde.

eine vom normalen Vanadylsalz gänzlich verschiedene Farbe zeigte. Die Darstellung dieser Divanadylkomplexe, welche bei den Oxalaten leichter zu erhalten sind als die Vanadylkomplexe, gelingt wahrscheinlich auch auf dem Umwege über die „Vanadite“ $\text{Me}_2\text{V}_4\text{O}_9$ oder die Hydrovanadyl-malonate $\text{MeH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$. Bei der Darstellung der Alkaloidsalze der Vanadyl-malonsäure wurde immer nur trotz Anwendung der optisch-aktiven Base je eine Kristallform beobachtet. Das Vanadyl-malonato-anion scheint also kein Racemat zu sein, obwohl Spiegelbild-isomerie vorliegen könnte. Diese Alkaloidsalze und auch das Triphenylguanidinsalz lösen sich übrigens in verdünntem Alkohol und zum Teil in Campher, so daß es gelingt, Molekulargewichtsbestimmungen nach RAST¹⁾ auszuführen, die das einfache Molekulargewicht ergaben. Die anorganische Komponente wird also durch die großen organischen Bestandteile verdeckt.²⁾

Auch charakteristisch kristallisierte (sehr feine glitzernde Nadelchen) Hydro-vanadyl-malonate, $\text{MeH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden erhalten, allerdings nur in unreiner Form. Das Natrium bildet kein saures Salz. Das Ammoniumhydro-vanadyl-malonat war zerfließlich und wenig beständig. Es wird vermutlich auch bei der Entwässerung des Piperidin Ammoniumsalzes erhalten, wobei das wenig fest gebundene Piperidin abdestilliert. Die sauren Kalium- und Rubidiums Salze sind luftbeständig, ebenso das Cäsiumsalz, welches nur durch Fällung mit Alkohol abgeschieden werden kann. Bei der Darstellung des Rubidiums Salzes wurden einmal neben den prismatischen Kristallen auch fast rechtwinklige Rhomben beobachtet, die beim Entwässern kein sekundäres Anhydrid (rosa) ergaben. Ich vermute, daß es sich um ein Divanadylsalz handelte, das sich nach der einfachen Umsetzungsgleichung:



(Polymerisation unter Abspaltung von Malonsäure) gebildet haben könnte. Versuche in dieser Richtung stehen noch aus. Auch das thermische Verhalten der sauren Salze deutet darauf hin, daß sie zur Polymerisation unter Abspaltung von Säure neigen. Beim Erhitzen im Luftbade sondern sich nämlich aus der hellblauen Kristallmasse dunklere, kugelig zusammenschmelzende Massen ab, die wahrscheinlich in der Hauptsache aus geschmolzener Malon-

¹⁾ K. RAST, *B.* 55 (1922), 1051, 3727.

²⁾ Analogiefälle, s. bei FEIGEL, *Z. angew. Chem.* 39 (1926), 394.

säure bestehen, während das zurückbleibende Divanadylsalz relativ beständig ist.

Mit der Wasserabspaltung ging zumeist eine Farbverschiebung nach dem langwelligen Teile des Spektrums parallel. Nur das Ammoniumsalz verhielt sich anders, indem das blaue Tetrahydrat spontan in violettes Trihydrat überging. Die Vanadyl-malonate des Li, Na, Ca, Sr, Ba, Strychnin und Propylen-diamin, sowie des K, Rb, Cs und NH_4 (unter bestimmten Bedingungen) zeigten den Farbwechsel violett—blau, blau—rosa oder violett—rosa. Unter gewöhnlichen Umsetzungsbedingungen kristallisierte das Bariumvanadyl-malonat immer zuerst als violettes Hexahydrat aus. Meistens ging dieses aber schon unter der Mutterlauge oder während des Trocknens an der Luft in das blaue Pentahydrat über, das auch immer beim Umkristallisieren ausfiel. Das Hexahydrat kann unter bestimmten Bedingungen ammoniumsalzfrei, also rein, erhalten werden und ist eingeschmolzen trotz seiner Metastabilität längere Zeit beständig; aber eine Spur Pentahydrat oder Katalysatoren unbestimmter Art bewirken seine schnelle Zersetzung in das wasserärmere Produkt, während es sich unter Alkohol bei Zimmertemperatur eine gewisse Zeit unverändert hält. Recht augenfällig ist der Einfluß von Katalysatoren auch beim Silbersalz. Eine Spur adsorbierte Verunreinigung (aus der Lösung) zersetzt den Komplex allmählich unter Dunkelfärbung. Das reine umkristallisierte Salz dagegen verändert sich selbst dann nicht, wenn es stundenlang den ultravioletten Strahlen der Quarzlampe¹⁾ ausgesetzt wird. Als instabile und energiereichere Form muß sich das $\text{Ba}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ immer zuerst bilden²⁾ und leichter löslich sein, als das Pentahydrat. Beides ist der Fall. Parallele Löslichkeitsversuche zeigten, daß nach 39-stündigem Schütteln zwar der gleiche Bodenkörper vorhanden war — das Hexahydrat hatte sich nämlich unter H_2O in das Pentahydrat umgewandelt —, aber die geringe Übersättigung der aus dem Hexahydrat entstandenen Lösung (um 0,047 Millimol pro l) war ein deutliches Zeichen dafür, daß sich das ursprüngliche Hexahydrat leichter gelöst haben mußte. Man könnte auch annehmen, daß dem aus dem Hexahydrat entstandenen Bodenkörper noch eine Spur Hexahydrat beigemischt ist, so daß die gefundene höhere Löslichkeit wirklich der des Hexahydrats entspräche.

¹⁾ Analysenquarzlampe „Original Hanau“ (Dunkelultraviolett).

²⁾ OSTWALD'sche Stufenregel.

Mitunter war die Entwässerung mit gar keiner Farbänderung verbunden, z. B. bei dem Monohydrat des Ammoniumsalzes¹⁾, den Kaffeidin-, Pyridin- und Cinchoninsalzen.²⁾ Diese nahmen das abgespaltene Wasser an der Luft wieder auf, ein Zeichen dafür, daß bei ihnen die Wasserabgabe nicht mit einer Zerreißung des Kristallgitters verbunden sein kann. Diese Wassermoleküle haben anscheinend ähnliche Eigenschaften wie „das zeolithische Wasser“³⁾, dessen Eintritt keine Gitteraufweisung bedingt und dessen Abgabe das Kristallgitter räumlich unverändert läßt. „Zeolithische“ Eigenschaften haben wahrscheinlich auch 4 H₂O-Moleküle des Strychninsalzes, welche bei 80° abgespalten werden und an der Luft allmählich wieder hineingehen, wobei das blaue Monohydrat wieder die ursprüngliche violette Farbe annimmt. Der auf Elektronenwirkung beruhende Farbwechsel kann indes auf die räumliche Ausdehnung des Kristallgitters keinen Einfluß haben.

Die Tatsache, daß manche der näher untersuchten Verbindungen, nämlich die Guanidin-, γ -Pyridon-, Äthylendiamin-, Ag- und Tl-Salze (Monohydrat des Strychninsalzes) bei 80° über P₂O₅ kein H₂O abgeben, ließ komplex gebundenes Wasser vermuten, welches in Form der Gruppe $VO + H_2O = V(OH)_2$ vorliegen könnte. Diese Annahme ist aber wenig wahrscheinlich, weil sich das Cs- und Triphenylguanidin-vanadyl-malonat — und zum Teil auch das Rb-Salz — wasserfrei aus der wäßrigen Lösung abscheiden. Die wasserfreien Alkalisalze sind allerdings rosa gefärbt, ebenso das entwässerte K-Salz, eine Farbe, die sehr selten⁴⁾ bei Vanadylsalzen beobachtet worden ist. Es existiert aber auch ein rosa gefärbtes und wasserhaltiges Ammoniumsalz, das beim Entwässern des Trihydrats mit abs. Alkohol erhalten werden kann. Hier liegen jedoch die Farbverhältnisse infolge des Auftretens noch eines blauen Monohydrats — erhalten durch Entwässern des Trihydrats zusammen mit dem thermisch dissoziierenden Chinolinsalz — so kompliziert, daß ich bei dem Mangel an geeigneter Apparatur (Röntgenapparat usw.) auf die weitere Untersuchung verzichten mußte. Außerdem verspricht die Untersuchung der Konstitution gefärbter und isomerer fester Stoffe, die im gelösten Zustande gleichartig ionisieren und gefärbt sind, wenig Erfolg, weil wir über den festen Zustand überhaupt wenig wissen. Hinweisen möchte ich

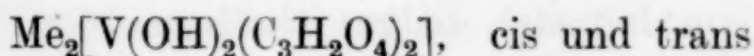
¹⁾ Unter bestimmten Bedingungen.

²⁾ War entwässert von leuchtenderer Farbe.

³⁾ W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1926), 18.

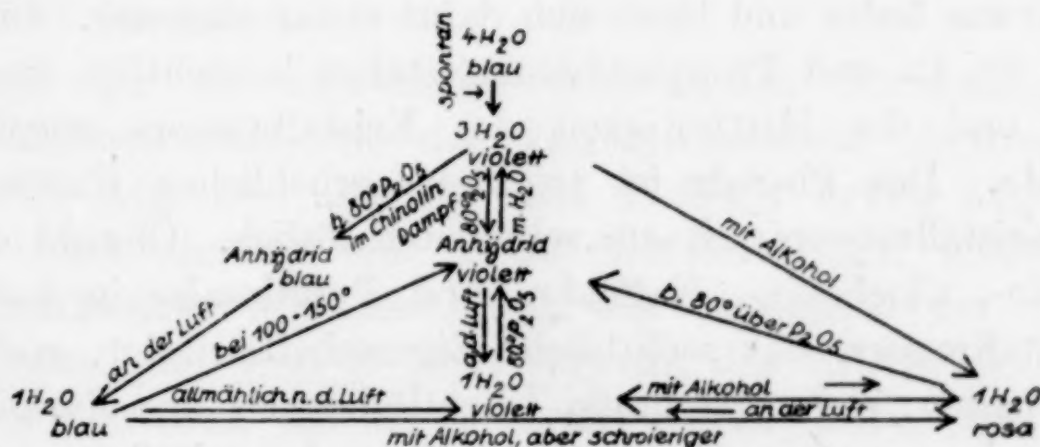
⁴⁾ E. PARISI, *Gazz. chim. ital.* **56** (1926), 843—47.

nur auf die Versuche, die verschiedene Farbe der Eisenalaune¹⁾ (gelb und violett) und Vanadinalaune²⁾ (blau, rot und violett) aufzuklären. Vielleicht spielen, wie z. B. von JUL. MEYER und MARKOWICZ bei dem Ammonium-vanadin-alaun angenommen wird, auch geringe, analytisch nicht nachweisbare Verunreinigungen für das optische Verhalten solcher Stoffe eine gewisse Rolle, so daß in unserem Falle etwa das Chinolin oder der Alkohol³⁾ für die Farbveränderung verantwortlich zu machen wären. Es ist ja bekannt, daß die mehr oder weniger intensiven Färbungen mancher Mineralien (Granate, Korunde usw.) und Gläser von ganz geringen Beimengungen (Cr, Fe, Ti usw.) herrühren. Ferner ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Farbverschiedenheiten auch auf Konstitutionsverschiedenheiten beruhen, da nach HANTZSCH jede Farbänderung die Folge einer chemischen Veränderung sein soll. Vielleicht liegen bei den Ammonium-vanadyl-malonaten, die übrigens auch in Pulverform verschiedene Farbe haben⁴⁾, gewisse Isomerien vor, etwa:



und $\text{Me}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$, Bild und Spiegelbild.

Zusammenfassend bringe ich die Umwandlungen der Ammonium-vanadyl-malonate in schematischer Übersicht:



Aus allen vorangegangenen Betrachtungen ersehen wir mit-hin, daß sich die Wassermoleküle in den einzelnen Salzen recht verschieden verhalten. Ähnliche Beobachtungen an anderen

¹⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen von A. MOLDENHAUER.

²⁾ E. MARKOWICZ, l. c.

³⁾ Das aus methylalkoholischer Lösung erhaltene $\text{Li}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hat eine rein blaue Farbe, während das aus Wasser erhaltene Produkt violettstichig ist.

⁴⁾ Die Lichtabsorption scheint also hier nicht wesentlich von der Verteilungsform abzuhängen.

Hydraten¹⁾ haben schon häufig zu Untersuchungen angeregt. Allgemein befriedigende Resultate sind aber meines Wissens noch nicht erzielt worden. EPHRAIM und SEGER²⁾ versuchten, die Haftfestigkeit der H₂O-Moleküle mit der Löslichkeit in Beziehung zu setzen. Der Dipolcharakter des Wassers sollte bei besonders fest gebundenem Kristallwasser die Bildung von „Wasserschwänzen“, also eine größere Löslichkeit bedingen. Bei mehreren Kristallwassermolekülen müßten auch mehrere Ansatzpunkte für die Wasserschwänze vorhanden sein, d. h. die Löslichkeit sollte verbessert werden.³⁾ Gerade das Umgekehrte war bei einigen Salzreihen der Fall. Nicht die am leichtesten, sondern die am schwersten löslichen Salze hielten das Kristallwasser am festesten, während bei den Salzen einer isomeren Säure die umgekehrten Verhältnisse vorlagen. Beziehungen zwischen Löslichkeit und Haftfestigkeit sind also anscheinend nicht vorhanden. Von den Vanadyl-malonaten sind auch schätzungsweise⁴⁾ diejenigen am schwersten löslich, die ihr Kristallwasser am festesten halten (entgegen der Theorie EPHRAIMS), also die Salze des Äthylendiamins, Guanidins, γ -Pyridons, des Tl und Ag, alles Monohydrate. Am leichtesten spalten die Alkalisalze (K, Rb und Cs) ihr Kristallwasser ab. Sie sind auch am leichtesten löslich. Die NH₄-, Na- und Li-Salze halten ihr Kristallwasser etwas fester und lösen sich dafür etwas schwerer. Die Salze des Ba, Sr, Ca und Propylendiamins stehen hinsichtlich ihrer Löslichkeit und der Haftfestigkeit des Kristallwassers ungefähr in der Mitte. Das Pb-Salz ist trotz der erheblichen Haftfestigkeit seines Kristallwassers mit am schwersten löslich. Obwohl sich die Strychnin-, Cinchonin-, Kaffeidin- und Pyridinsalze in bezug auf ihr Kristallwasser, das zeolithische Eigenschaften zeigt, recht ähnlich verhalten, steht die große Leichtlöslichkeit des Pyridin- und Chinolinsalzes ganz im Gegensatz zu den schwer löslichen anderen. Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Löslichkeit der Erdalkalisalze vom Ca zum Ba ab, im gleichen Sinne wie die Haftfestigkeit des Wassers, eine Tatsache, die für die Theorie EPHRAIM's spricht, aber mit den Eigenschaften der anderen Vanadylsalze im Widerspruch steht; also hinsichtlich der Löslichkeit der Vanadyl-malonate

¹⁾ z. B. F. EPHRAIM u. E. SEGER, *Helv. chim. Act.* 8 (1925), 724.

²⁾ l. c. und auch *B.* 56 (1923), 1534.

³⁾ Bei den Kobaltiaten konnte tatsächlich gezeigt werden, daß die Löslichkeit mit der Zahl der allerdings komplexen H₂O-Moleküle wuchs.

⁴⁾ Genaue Löslichkeitsbestimmungen wurden nur vom Ba-Salz ausgeführt.

und der Haftfestigkeit ihres Kristallwassers sind kaum Gesetzmäßigkeiten zu erkennen. Dieser Befund deckt sich mit dem EPHRAIM's an anderen Salzreihen.

Dagegen scheint das Atom-, bzw. Molekularvolumen der Kationen einen gewissen Einfluß auf die Zahl und Haftfestigkeit der Kristallwassermoleküle zu haben. EPHRAIM¹⁾ unterscheidet eine Bindungsfestigkeit und eine Bindungsmöglichkeit: die Bindungsfestigkeit ist durch die Kleinheit des Zentralatoms bedingt, da die Stärke des elektrischen Feldes bei Ionen gleicher Wertigkeit um so größer sein muß, je kleiner die Ausdehnung des Feldes ist und umgekehrt. Je größer also das Volumen der Felder bei gleicher Ladung wird, um so kleiner muß die „Affinität“ des Atoms werden und umgekehrt. Die Bindungsmöglichkeit hängt von der Oberflächengröße des Komplexkernes ab und auch von dem Raumgebiet, welches außerhalb des Komplexkernes den angelagerten Partikeln zur Verfügung steht. Bei großem Kern²⁾ haben demnach viele Neutralteile auf der Oberfläche Platz. Ist das Volumen klein, so können nur wenige Molekeln Platz finden, um so größer wird aber die Feldwirkung, d. h. die Anziehungskraft auf die Neutralteile. Bindungsfestigkeit und Bindungsmöglichkeit konkurrieren miteinander. Der Faktor, der die eine Eigenschaft heraufsetzt, vermindert die andere.

Wenn wir die angeführten theoretischen Überlegungen auf die Kristallwassermoleküle der Vanadyl-malonate übertragen, so ergibt sich folgendes: Die Ag- und Tl-Ionen weisen wegen ihres kleinen Atomvolumens eine große Feldstärke auf, müßten also das Kristallwasser sehr festhalten, was tatsächlich der Fall ist; vorausgesetzt, daß man es nicht vorzieht, das H₂O-Molekül in das Anion zu schreiben, wie ich es bereits erörtert habe. Die mit Ag und Tl vergleichbaren, einfach geladenen Ionen, Li, Na, NH₄, K, Rb, Cs ordnen sich hinsichtlich der Haftfestigkeit ihrer Kristallwassermoleküle in der angegebenen Reihenfolge an, d. h. die Bindungsfestigkeit sinkt mit steigendem Atomvolumen. Das NH₄ fällt allerdings scheinbar aus der Reihe. Es müßte, wenn man die Mol-Volumina der Alkalisulfate³⁾ betrachtet, zwischen Rb und Cs stehen. Andererseits findet SMIRNOFF⁴⁾, daß sich NH₄ gemäß

¹⁾ F. EPHRAIM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 28.

²⁾ Vgl. STRAUBEL's „Bedeckungszahlen“.

³⁾ TUTTON, *Journ. Chem. Soc.* **83** (1903), 1049.

⁴⁾ B. SMIRNOFF, *Z. f. phys. Chem.* **58** (1907), 667.

seiner Elektronenaffinität derart einordnet, daß es zwischen K und Rb zu stehen kommt. Besonders deutlich wird die Reihenfolge der betreffenden Salze hinsichtlich der Haftfestigkeit ihrer Wassermoleküle, wenn man die Entwässerung nicht bei 80° über P_2O_5 vornimmt, sondern mit Alkohol in der Wärme. Das Li-Salz löst sich in Alkohol und scheidet sich ohne Wasserverlust mit seinen 5 H_2O -Molekülen wieder ab. Desgleichen verliert das Na-Salz kein H_2O . Hier kommt es aber zu keiner Lösung. Das NH_4 -Salz wird bis zum Monohydrat, das K-Salz bis zum unbeständigen Halhydrat oder Anhydrid, und die Rb- und Cs-Salze werden bis zum Anhydrid entwässert. Die Bindungsmöglichkeit ist bei K scheinbar am größten. Es bildet ein luftbeständiges Tetrahydrat. Anhydrid und Halhydrat gehen sogar mit der Zeit in dieses Tetrahydrat über. Beim Rb und Cs müßte die Bindungsmöglichkeit zwar größer sein, infolge ihrer größeren Atomvolumina, aber trotzdem werden nur 3 Moleküle H_2O gebunden und noch dazu sehr locker (Verwitterung), weil das große Volumen eben eine nur geringe Feldstärke bedingt. Beim NH_4 ist das Umgekehrte der Fall, wie beim Rb und Cs. Das kleine Molekularvolumen erzeugt eine geringere Bindungsmöglichkeit (das Tetrahydrat ist schon instabil) und ein stärkeres elektrisches Feld (H_2O ist schwerer abspaltbar). Beim Na zeigen sich die gleichen Eigenschaften noch ausgeprägter, weil es von den Alkalimetallen außer Li das kleinste Atomvolumen hat. Das Li-Ion aber muß bei seinem noch kleineren Atomvolumen eine noch größere Feldstärke aufweisen und in erhöhtem Maße befähigt sein, Neutralteile, also H_2O -Moleküle, an sich zu ziehen. Tatsächlich hält das Li-Salz auch trotz der geringen Bindungsmöglichkeit die große Zahl von 5 Molekülen H_2O fest und zeigt in seinem ganzen Verhalten schon große Ähnlichkeit mit dem Ca-Salz. Besonders deutlich wird aber die Festigkeit der Wasserbindung¹⁾ durch die Tatsache, daß das zum Halhydrat entwässerte Li-Salz an der Luft, ohne zu zerfließen, etwa $\frac{1}{2}$ Mol H_2O mehr anzieht als es aufnehmen müßte, und daß das lackförmige $5\frac{1}{2}$ -Hydrat sehr langsam von seinem Überschußwasser abgibt, ohne indes die Gesamtmenge dieses Wassers zu verlieren. Die theoretischen Erörterungen beim Li-Atom gelten in gleicher Weise vom H-Atom, das nach AMINOFF²⁾ als erstes Alkali des periodischen Systems aufgefaßt werden kann. Wir haben es

¹⁾ Die Haftfestigkeit der Wassermoleküle ist so groß, daß nicht einmal Alkohol oder Aceton eine Fällung aus wäßriger Lösung bewirken.

²⁾ AMINOFF, Z. f. Mineralog. (1923), 159; ref. C. 1924, I, 1493.

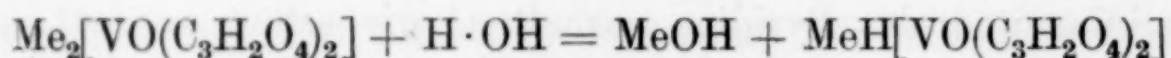
beim H-Atom mit einer sehr großen Bindungsfestigkeit zu tun. Aus diesem Grunde zeigt die freie Vanadylmalonsäure auch wenig Neigung zur Kristallisation und ist hygroskopisch. Die doppelt geladenen Ionen Pb, Ca, Sr und Ba besitzen infolge ihres im Vergleich zu den Alkalimetallen (Na—Cs) erheblich geringeren Atomvolumens größere Affinität zu Neutralteilen als diese. Die Haftfestigkeit ihres Kristallwassers nimmt gesetzmäßig mit dem steigenden Atomvolumen vom Pb zum Ba ab (Pb- und Ca-Salz bei 80° C verglichen). Obwohl die Bindungsmöglichkeit in dieser Reihe wegen des kleineren Atomvolumens der Elemente kleiner sein muß als bei den Alkalisalzen, werden doch größere Mengen H₂O angelagert, beim Pb und Ba sogar die maximale Zahl von 6 Molekülen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich folgender: Die Bindungsmöglichkeit ist bei den Alkalimetallen (außer Li) zwar größer, sie kann aber dort wegen der schwächeren Feldwirkung und der Beengung infolge der Nachbarschaft zweier Atome nicht voll ausgenutzt werden. Den Erdalkalimetallen und dem Blei steht dagegen bei stärkerer Feldwirkung relativ mehr Raum zur Verfügung. So ist das Blei wahrscheinlich mit 6 Molekülen H₂O koordinativ abgesättigt; das Barium vermag hingegen bei seiner viel schwächeren Feldwirkung schon nicht mehr das 6. Molekül H₂O dauernd festzuhalten.

Die organischen Komplexe lassen sich zum Teil auch in diese Volumbetrachtung mit einbeziehen. Bei den homologen Äthylen-diamin- und Propylendiamin-, sowie Guanidin- und Triphenylguanidinsalzen ist deutlich ein Einfluß des kationischen Molekularvolumens auf die Haftfestigkeit der H₂O-Moleküle zu erkennen, indem das größere Molekularvolumen die Feldstärke, also auch die Haftfestigkeit des H₂O, herabsetzt. Die Salze der Alkaloide, des Kaffeidins und des Pyridins enthalten, wie schon erörtert, „zeolithisch“ eingelagertes Wasser. Deshalb kommen sie für die Volumbetrachtung nicht in Frage. Chinolin und Piperidin schließlich haften so schwach am Anion, daß sie teilweise mit dem Wasser zusammen abgespalten werden.

Zur Existenzfrage der Hydrate mit einer gebrochenen Zahl von H₂O-Molekülen ist folgendes zu bemerken: Es kann nur dann mit einiger Sicherheit entschieden werden, ob unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein solches Hydrat stabil ist, wenn es die bei höherer Temperatur abgespaltenen H₂O-Moleküle an der Luft quantitativ wieder aufnimmt, oder überhaupt kein H₂O abgibt, oder zum Anhydrid verwittert — dasselbe gilt von den

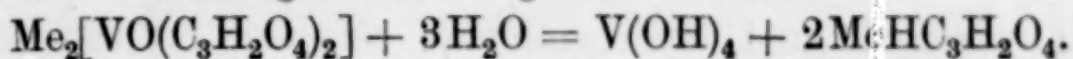
Salzen mit ganzzahligen H_2O -Molekülen —; denn es kann unter denselben Bedingungen immer nur eine Hydratform stabil sein, alle anderen sind metastabil und müssen in unbestimmten Zeiten in die beständige Form übergehen. Recht instruktiv ist hier das Beispiel des Ba-Salzes, welches mit 6, 5, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und 0 Molekülen Kristallwasser erhalten wird. Hexahydrat und Anhydrid sind zweifellos instabil. Ersteres kann spontan H_2O abgeben, letzteres nimmt H_2O auf. Es kann aber nicht entschieden werden, welches von den 5-, $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{4}$ -Hydraten die beständige Form ist, vermutlich das Pentahydrat; dann müßten die $\frac{1}{2}$ - und $\frac{1}{4}$ -Hydrate mit unbekannten und sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten in das Pentahydrat übergehen. Merkwürdig ist übrigens die Tatsache, daß das entwässerte Hexahydrat an der Luft nur $\frac{1}{4}$ Mol H_2O wieder aufnimmt, das Pentahydrat dagegen ein halbes. Vielleicht kann hier die Röntgenanalyse oder die Bestimmung der Nullpunktsvolumina Aufschluß geben, wenn diese Besonderheit durch die Gitterstruktur bedingt sein sollte. Auch „Halbhydrat“ und „Anhydrid“ des K-Salzes verhalten sich an der Luft verschieden. Ersteres ist stabiler als letzteres. Beide streben der beständigeren Tetrahydratstufe zu, das Anhydrid, als das energiereichere, naturgemäß schneller.

Der Vanadylmalonsäurekomplex selbst ist übrigens recht beständig, da sich die Malonsäure mit Gipswasser nicht nachweisen läßt und da sich aus dem NH_4 -Salz und über das schwerlösliche Ba-Salz alle anderen Salze und die freie Säure durch doppelseitige Umsetzung erhalten lassen. Trotzdem zeigen alle Vanadylmalonate in Wasser mehr oder weniger große Zersetzlichkeit. Sie sollten normalerweise in dem Sinne:



hydrolysieren. Bei den Alkalisalzen müßte also der stark basische Charakter des Kations alkalische Reaktion bedingen. Da dies nicht der Fall ist und immer nur saure Reaktion beobachtet wird, ist folgende Annahme am wahrscheinlichsten: Die durch Hydrolyse entstandenen OH -Ionen wirken sekundär auf das gegen Alkali, wie alle Vanadylacidoanionen, sehr empfindliche Vanadylmalonatanion ein, die OH -Ionen werden vom Vanadin unter Bildung undissoziierter Verbindungen — $\text{V}(\text{OH})_4$ — weggefangen und nur die saure Reaktion kommt zum Vorschein. In der Tat fallen beim Erhitzen der Alkalisalze mit Wasser auch gelbe bis braune unlösliche Vanadinoxide aus, die in

der Kälte kolloidal gelöst bleiben. Der Zersetzungsvorgang kann also in der Gleichung zusammengefaßt werden:



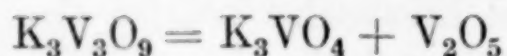
Das kolloidale $\text{V}(\text{OH})_4$ wird durch den Luftsauerstoff zu V_2O_5 oxydiert, welches sich beim Erhitzen zusammenballt. Eine Bildung von „Vanaditionen V_4O_9 “, aus $4 \cdot \text{V}(\text{OH})_4 - 7\text{H}_2\text{O}$, ist nicht anzunehmen, weil diese nur im großen Überschuß von Alkali beständig sein können und in verdünnter wäßriger Lösung wahrscheinlich ähnlich wie die Stannite, Plumbite usw., dem amphoteren Charakter des V^{IV} entsprechend, nur als kolloidale Hydroxyde vorliegen, die durch Autoxydation leicht in V_2O_5 übergehen. Durch Zugabe von OH -Ionen kann die Zerstörung des Vanadylkomplexes stark beschleunigt werden. Sind OH -Ionen im Überschuß vorhanden, so tritt an der Luft rasch Oxydation zur fünfwertigen Stufe ein, wobei V_2O_5 und die entsprechenden Vanadate entstehen. Durch wenig OH -Ionen können auch grüne Lösungen erzielt werden, die aus Gemischen von 4- und 5-wertigem Vanadin bestehen, wenn z. B. Ammoniumvanadylsalzlösung mit $2n\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung im Überschuß versetzt wird und wenn man die Ca-, Sr- und Ba-Salze in reinem Wasser löst. Diese grünen Lösungen zeigen die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen blau zu werden und beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. Wahrscheinlich wird beim Erhitzen die Intensität der blauen Komponente so verstärkt, daß die gelbe nicht mehr zum Vorschein kommt. Inwieweit dieses optische Phänomen von chemischen Vorgängen abhängt, konnte nicht ermittelt werden. Ein Überschuß von Malonsäure drängt die primäre Hydrolyse der Vanadylmalonate zurück. Die Alkalisalze können also mit Malonsäure ohne Zersetzung auf dem Wasserbade eingedampft werden. Die K-, Rb- und Cs-Salze kristallisieren sogar mit Malonsäure aus. Die Frage, ob sich die Malonsäure in stöchiometrischen Verhältnissen anlagert, wird im experimentellen Teil an Hand eines zahlreichen Analysenmaterials erörtert.

Beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen der Alkalivanadylmalonate zeigt sich die Merkwürdigkeit, daß die Zersetzlichkeit der Lösungen mit steigendem Molekulargewicht des gelösten Stoffes zunimmt. Zur Erklärung kann vielleicht der Umstand herangezogen werden, daß infolge der vom Lithium- zum Cäsiumsalz ansteigenden Löslichkeit auch die elektrolytische Dissoziation zunehmen muß. Da diese wahrscheinlich stufenweise erfolgt, nämlich in dem Sinne: $\text{Me}^+ + \text{Me}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]'$, so muß auch die Konzentration der durch Hydro-

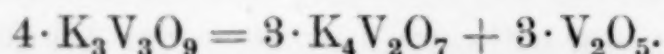
lyse entstehenden OH-Ionen $-\text{Me}' + \text{OH}' + \text{MeH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]'$ — anwachsen, welche sekundär den sauren Hydrolysenbestandteil in Vanadinhydroxyde und Hydromalonate zersetzen. Vielleicht kann auch die Tendenz zur Hydromalonatbildung als treibender Faktor angesehen werden; denn die Neigung der Alkalimetalle, saure Salze zu bilden, nimmt bekanntlich mit steigendem Atomgewichte zu. Beim Lithium ist sie gar nicht vorhanden, beim Natrium nur in geringem Maße, während Rubidium und Cäsium sogar befähigt sind, übersaure Salze zu bilden.

Durch Verglühen der Alkali- und Erdalkalivanadylmalonate, sowie des Tl-Salzes konnten die entsprechenden Pyrovanadate $\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$ erhalten werden, die man auf diesem Wege noch nicht dargestellt hat. Die Pyrovanadate des Rb, Cs und Sr waren bisher überhaupt noch nicht bekannt. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht¹⁾ zeigen die Pyrovanadate der Alkalien und Erdalkalien (außer Lithium) dieselbe Farbvertiefung nach braun und gelb, die sich auch durch bloßes Erhitzen einstellt. Diese Fluoreszenzerscheinung nimmt an Intensität vom Na bis zum Rb zu. Das Cs fluoresciert etwas schwächer als das Rb.

Werden die Hydrovanadylmalonate verglüht, so entstehen die entsprechenden Metavanadate, deren Zersetzlichkeit mit steigendem Atomgewicht der Kationen sinkt. So erstarrt das geschmolzene Kaliumsalz zu einem Gemisch farbloser und strahliger dunkelbrauner Kristalle. Da sich letztere in Perhydrol unter Sauerstoffentwicklung lösen, sind sie zweifellos mit V_2O_5 identisch. Das Metavanadat hat sich also in V_2O_5 und ein anderes Vanadat gespalten. Eine Spaltung in dem Sinne:



ist nicht anzunehmen, weil die Orthovanadate mit am unbeständigsten sind und ihre wäßrige Lösung alkalisch reagieren müßte, was hier nicht der Fall ist. Wahrscheinlich handelt es sich also um eine Zersetzung in dem Sinne:



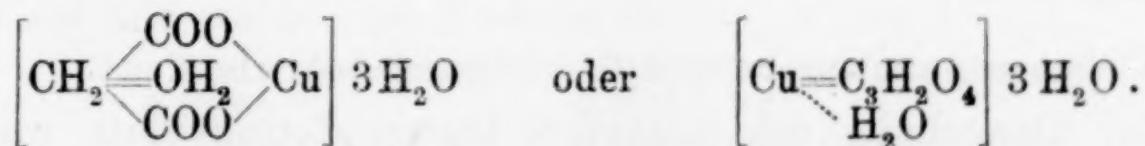
Das stärker basische Rubidium übt auf das durch Spaltung entstandene V_2O_5 noch gewisse Anziehungskräfte aus, so daß eine homogene, dunkelbraune, glasige Masse entsteht, also eine feste Lösung von V_2O_5 in $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_7$. Das am stärksten basische Cäsium schließlich hält das Metavanadatanion so fest, daß keine Spaltung in V_2O_5 und Pyrovanadat eintritt, selbst bei starkem Glühen nicht.

¹⁾ R. ROBL, Z. f. angew. Chem. 38 (1926), 610.

Elektrolytische Reduktion im Überschuß von Malonsäure und mit Anwendung eines Diaphragmas führt die Alkalivanadylmalonate in Salze des dreiwertigen Vanadins über, in grüne, zum Teil schön kristallisierte Stoffe, die den schon bekannten Trioxalatovanadiaten $\text{Me}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ¹⁾ in Kristallform und Eigenschaften stark ähneln. Sie konnten nicht rein erhalten werden, haben aber vermutlich die analoge Zusammensetzung $\text{Me}_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]$. Ihre Beständigkeit ist größer als die der Oxalate.

Die Oxydation in malonsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd oder durch Luftsauerstoff führt zu gelben, sehr unbeständigen Lösungen, aus denen sich keine malonsäurehaltigen Kristalle abscheiden. Kristallisiert konnte vorläufig nur ein Bariumsalz in sehr geringer Ausbeute erhalten werden, dessen qualitative Zusammensetzung und Kristallform, nämlich lange, gelbe Nadeln, darauf hindeuten, daß ein Malonato-vanadanat vorliegt, vielleicht $\text{BaH}[\text{VO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$, analog dem von ROSENHEIM und ITZIG ²⁾ gefundenen tertiären Oxosalz $\text{Ba}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Diese „Oxalovanadate“ $\text{Me}_3[\text{VO}_2 \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ sind von den genannten Forschern gut untersucht.

Die seltenen Erden, sowie Cu und die Erdalkalien im Überschuß waren imstande, die Malonsäure aus dem Molekülverband zu reißen. Das erhaltene Kupfer-malonat-tetrahydrat, dem in der Literatur ³⁾ die Formel eines $3\frac{3}{4}$ Hydrats gegeben wird, spaltet bei 110° 3 Mol Wasser ab, so daß ein Monohydrat entsteht. An der Luft gehen 2 Mol Wasser wieder hinein und es resultiert das Trihydrat. Da ein Molekül H_2O selbst bei 110° über P_2O_5 fest haftet ⁴⁾, ist die Annahme nicht unberechtigt, daß dieses H_2O -Molekül bei dem Dipolcharakter des Wassers durch Nebenvalenzkräfte seines Sauerstoffs an die Methylenwasserstoffatome der Malonsäure oder an das Cu-Atom selbst gebunden ist, was folgende Formelbilder veranschaulichen sollen:



Die schwach basischen Metalle geben den Vanadylkomplex anscheinend nicht. Wenn solche Salze aber existieren sollten, dann

¹⁾ A. PICCINI u. N. BRIZZI, *Z. anorg. Chem.* **19** (1899), 400.

²⁾ A. ROSENHEIM, *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 368; A. ROSENHEIM u. H. ITZIG, *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 16.

³⁾ B. FINKELSTEIN, *A.* **133** (1865), 347.

⁴⁾ s. unter ³⁾.

sind sie wahrscheinlich nur über die freie Vanadyl-malonsäure zu erhalten.

Zu den Analysen selbst ist folgendes zu bemerken: Das Vanadin wurde in den Organokomplexen durch Verglühen als V_2O_5 bestimmt, in den anorganischen Salzen durch Verglühen und Titration der reduzierten, schwach schwefelsauren Vanadinlösung zur 5-wertigen Oxydationsstufe. Betreffs der Bestimmung der anorganischen Kationen verweise ich auf den experimentellen Teil der Arbeit. Als bemerkenswert möchte ich aber hervorheben, daß es gelingt, das Vanadin neben Thallium mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung zu titrieren. Die organische Elementaranalyse machte selbst bei den Alkali- und Erdalkalisalzen keine Schwierigkeiten, weil die im Laufe der Verbrennung entstehenden Pyrovanadate eine schädliche Carbonatbildung oder Kohleabscheidung und Carbidbildung verhinderten. Nur bei den Alkalisalzen (K, Rb und Cs) war eine Überschichtung mit V_2O_5 erforderlich. Eine Mischung mit Chromat oder Kieselsäure erübrigte sich also. Es bleibt sogar zu erwägen, ob die einfache Überschichtung mit V_2O_5 nicht der Chromat- oder SiO_2 -Mischung vorzuziehen ist, da das Vanadin, wie bekannt, noch als ausgezeichneter Katalysator wirkt.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung des Ammonium-vanadyl-malonats als des Ausgangsstoffes für die anderen Salze beruht auf der Fähigkeit der Malonsäure, das 5-wertige Vanadin im Ammonium-meta-vanadat zur 4-wertigen Oxydationsstufe zu reduzieren. Diese Eigenschaft besitzt auch die nächst niedrigere homologe Oxalsäure, während die nächst höhere Bernsteinsäure, wie aus einigen Handversuchen hervorging, nicht dazu imstande ist, wenigstens nicht bei Wasserbadtemperatur.

Ammonium-vanadyl-malonat-tetrahydrat.

Zur Darstellung des instabilen blauen Tetrahydrats wurden 5 g Ammoniumcarbonat mit 25 g Malonsäure und etwas Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis die CO_2 -Entwicklung aufgehört hatte, und dann portionsweise 12 g Ammonium-meta-vanadat und etwas Wasser hinzugegeben. Die Erhitzung wurde unter Umrühren mit einem Glasstabe fortgesetzt, bis eine rein blaue Lösung entstanden war. Aus dem filtrierten Reaktionsgemisch, das etwa 40 ccm betrug, schieden sich beim Erkalten rein blaue, säulenförmige

Kristalle ab, die abgesaugt und auf Ton gepreßt wurden. Ausbeute lufttrocken: 16 g, gleich 41,2% der Theorie. Aus der Mutterlauge waren noch blaue Kristalle zu erhalten, die aber als unrein verworfen wurden, da sie acetathaltig waren; bei der Umsetzung entsteht nämlich Essigsäure.

0,2633 g Substanz gaben	0,0639 g V_2O_5
0,2489 g „ „	0,0606 g „
$(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2]4H_2O$:	Ber. Gef.
	V 13,4 V 13,6 13,6

Als der Stoff nach etwa 2 Tagen genauer identifiziert werden sollte, zeigt es sich, daß er im geschlossenen Wägegläschen in spontaner Umwandlung begriffen war. Unter Zusammenbacken färbten sich die blauen Kristalle nämlich violett. Der violette Stoff aber erwies sich als das entsprechende Trihydrat. Alle Versuche, das Tetrahydrat noch einmal zu fassen, schlugen fehl. Auch auf dem Wege über das Barium-vanadylsalz und die frei Vanadyl-malonsäure¹⁾ konnte im besten Falle nur ein Gemisch von blauem Tetrahydrat und violetter Trihydrat, oder bei Gegenwart von etwas Essigsäure sehr unbeständiges Tetrahydrat erhalten werden, das unter der Mutterlauge schnell in das beständige Trihydrat überging.

Ammonium-vanadyl-malonat-trihydrat.

Durch spontanen Wasseraustritt entstand aus dem blauen Tetrahydrat das violette Trihydrat.

0,2211 g Substanz gaben	0,0560 g V_2O_5
0,2134 g „ „	0,1564 g CO_2 ; 0,0943 g H_2O
0,2260 g „ „	0,0347 g Gewichtsverlust (80°, P_2O_5) nach 49 Stunden
$(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2]3H_2O$	Ber. Gef.
	V 14,1 V 14,2
	C 19,9 C 20,0
	H 5,0 H 5,0
	$3H_2O$ 15,0 H_2O 15,3

An der Luft nahm das wasserfreie, blaßviolette Salz ein Mol H_2O auf und wurde zum Monohydrat:

0,2260 g Substanz gaben	0,0120 g Gewichtszunahme nach 24 Stdn.
0,2032 g „ „	0,0573 g V_2O_5
0,1719 g „ „	0,1380 g CO_2 ; 0,0691 g H_2O
$(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2]H_2O$:	Ber. Gef.
	H_2O 5,5 H_2O 5,3
	V 15,7 V 15,8
	C 22,1 C 21,9
	H 4,3 H 4,5

Von den zahlreichen Analysenwerten gebe ich immer nur die unbedingt notwendigen Zahlen an.

¹⁾ Dieses Verfahren wird weiter unten noch eingehend besprochen.

Die Vanadinbestimmung geschah bei den Vanadylkomplexen mit flüchtigen Basen jedesmal in der Weise, daß die lufttrockene Substanz im Porzellantiegel oder besser im Platintiegel — da das Porzellan von schmelzenden V_2O_5 angegriffen und nach etwa drei Bestimmungen unbrauchbar wird — zunächst im Luftbade vorsichtig zersetzt (aufgelegtes Uhrglas!) und dann mit der vollen Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt wurde, bis eine klare, dunkelbraune Schmelze von V_2O_5 entstanden war, die beim Erkalten strahlig kristallisierte. Gewichtskonstanz wurde meistens schon nach einmaliger Wiederholung des Schmelzens erreicht, weil die organische Substanz zumeist¹⁾ leicht verbrannte und V_2O_5 das beständigste Oxyd des Vanadins ist. Die Elementaranalysen und Stickstoffbestimmungen verliefen fast immer normal. Bei den Alkalisalzen war ein kleiner Kunstgriff nötig, den ich noch erörtern werde. Die Bestimmung der Metalle wird bei den betreffenden Salzen beschrieben. Die Entwässerung wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen der im Schiffchen eingewogenen Substanz in der evakuierten Entwässerungspistole²⁾ über P_2O_5 ausgeführt. Mit der Temperatur ging ich wegen der Zersetzlichkeit der Stoffe zumeist nicht höher als 80° (siedendes Benzol). Die Wägungen wurden im geschlossenen Schweinchen vorgenommen.

Als beste Darstellungsweise des violetten Trihydrats hat sich folgende erwiesen: 25 g Malonsäure, 5 g Ammoniumcarbonat, 12 g Ammonium-meta-vanadat und 10 ccm Wasser werden in der schon beschriebenen Weise in Reaktion gebracht und die abgeschiedenen Kristalle mit wenig Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol auf der Nutsche gewaschen. 18,5 g Rohprodukt (22,5 g, wenn auf Ton gestrichen ohne auszuwaschen) ergaben aus 20 ccm H_2O umkristallisiert etwa 8,3 g reines Salz (gleich 27,6% der Theorie). Der Stoff besteht aus kleinen, an beiden Enden zugespitzten Stäbchen, die sich vielfach zu sternförmigen Gruppen vereinigen.³⁾

0,2566 g Substanz	gaben	0,0645 g V_2O_5
0,3373 g „	„	18,7 cm ³ 0,1 n- H_2SO_4 (99351)
0,4635 g „	„	27,6 cm ³ N_2 (0°, 760 mm)
$(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$:		
	Ber.	Gef.
	V 14,1	V 14,1
	NH_3 9,4	NH_3 9,3
	N 7,8	N 7,5

¹⁾ Die Ausnahmefälle werden weiter unten bei den betr. Salzen erörtert.

²⁾ Vakuumtrockenapparat von KEMP.

³⁾ Über eine andere Kristallform siehe weiter unten beim Cinchoninvanadylmalonat.

Für rein präparative Zwecke eignet sich auch ein Salz, das nach denselben Bedingungen, nur mit mehr H_2O , etwa 50 cm^3 , durch Eindampfen der filtrierten Reaktionsflüssigkeit auf einen kleinen Raum erhalten wird. Aus $12\text{ g NH}_4\text{VO}_3$ 21 g Vanadylsalz.

Die Beschaffenheit der Malonsäure scheint eine gewisse Rolle zu spielen, denn ein anscheinend reines, nicht empreumatisch riechendes Produkt von KAHLBAUM ergab wesentlich niedrigere Ausbeuten (aus 50 g Malonsäure $17,5\text{ g}$ Vanadylsalz).

Das Ammonium-vanadylsalz neigt besonders wegen der Flüchtigkeit des NH_3 zur Hydrolyse, die durch Erhitzen beschleunigt und durch Zugabe von Malonsäure zurückgedrängt wird. Beim Erwärmen des Trihydrats mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade tritt eine Farbveränderung von violett nach violettstichig-rosa ein. Der erhaltene Stoff, unter schwachem Saugen (da sonst wieder Wasser angezogen wird) mit Alkohol ausgewaschen und auf Ton getrocknet, erweist sich als das entsprechende Monohydrat:

0,3316 g Substanz gaben	0,0946 g V_2O_5
0,1686 g " "	0,1367 g CO_2 ; 0,0646 g H_2O
0,2709 g " "	0,0153 Gewichtsverlust (80° , P_2O_5) nach 27 Stunden

$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Gef.
	V 15,7	V 16,0
	C 22,1	C 22,1
	H 4,3	H 4,3
	N ₂ O 5,5	N ₂ O 5,6

An der Luft wird das abgespaltene Wasser wieder aufgenommen; aus dem violetten Anhydrid ist gleichfarbiges Monohydrat geworden, aus dem rosa gefärbten Monohydrat also violettes. Erwärmt man das violette Monohydrat mit absolutem Alkohol, so wird das rosa gefärbte Produkt erhalten, das aber an der Luft wieder seine ursprüngliche violette Farbe annimmt. Beim Entwässern des violetten Trihydrats neben dem thermisch dissoziierenden Chinolinsalz entsteht ein blau gefärbtes Ammonium-vanadylsalz. Dieses zieht an der Luft Wasser an und wird, wie die Analyse zeigt, zum gleichfarbigen blauen Monohydrat:

0,2843 g Substanz gaben 0,0781 V_2O_5 ; $\text{V} = 15,4$; Theorie: $\text{V} = 15,7$.

Letzteres geht allerdings allmählich wieder in das violette Monohydrat über und wird bei $100\text{--}150^\circ\text{C}$ zum violetten Anhydrid entwässert, das seinerseits an der Luft wiederum 1 Mol H_2O anzieht. Durch langes Erhitzen des blauen Monohydrats mit absolutem Alkohol entsteht schließlich das rosa gefärbte Salz.

Anschließend an die Ammonium-vanadyl-malonate habe ich zum Vergleich auch das entsprechende Oxalat $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, das schon von KOPPEL und GOLDMANN¹⁾ erhalten, in der Darstellung aber nur kurz beschrieben worden ist. Diese gestaltet sich folgendermaßen: 10 g NH_4VO_3 , 3 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 20 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 260 ccm H_2O werden auf dem Wasserbade in Reaktion gebracht. Die filtrierte und stark eingeeengte blaue Lösung ergibt eine blaue Schmiere, die erst nach etwa dreitägigem kristallinisch wird, ohne indes ihre zähe Konsistenz zu verlieren. Auf Ton gestrichen, bleibt eine trockene, blaugrünliche Masse zurück. Diese wird in wenig Wasser in der Wärme gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft, aber nicht bis zur lackartigen Beschaffenheit des Rückstandes. Nach einigen Stunden haben sich aus der erkalteten Lösung rein blaue, fest zusammenhängende Kristallmassen abgeschieden, welche abgesaugt, vorsichtig mit H_2O und Alkohol gewaschen und lufttrocken analysiert werden. Aus 8 g Rohprodukt 2,2 g reines Salz, insgesamt also eine Ausbeute von nur 0,8% der Theorie. Eine zweite Kristallfraktion ist als unrein zu verwerfen.

0,2816 g Substanz gaben 0,0818 g V_2O_5		
0,4597 g „ „ 0,0533 Gewichtsverlust (80°, P_2O_5) nach		
21 Stunden		
$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Gef.
blau	V 16,2	V 16,3
	$2\text{H}_2\text{O}$ 11,4	$2\text{H}_2\text{O}$ 11,6
0,1954 g Substanz gaben 0,0632 g V_2O_5		
$(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	Ber.	Gef.
hellgrün	V 18,3	V 18,1

Äthylendiamin-vanadyl-malonat-hydrat.

Die Darstellung der nun beschriebenen schwer löslichen Vanadyl-malonate beruht auf doppelseitiger Umsetzung des Ammonium-vanadyl-malonats mit Salzen der entsprechenden Basen, immer in den berechneten Mengenverhältnissen (mit Ausnahme des pn-Salzes).

Zu einer Lösung von 10 g $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 20 cm³ H_2O wird eine Lösung von 3 g Äthylendiamin-chlorhydrat in 10 cm³ H_2O gegeben. Es entsteht ein fester Brei seidig glänzender, blaß blau-violettstichiger Nadelchen, die zumeist miteinander verwachsen sind. Da der Stoff in Wasser schwer löslich ist, kann er mit genügend H_2O ausgewaschen werden, zuletzt mit Alkohol. 7,3 g Ausbeute lufttrocken, entspricht 75,1% der Theorie.

¹⁾ l. c.

0,2601 g Substanz gaben 0,0666 g V_2O_5
 0,5059 g „ „ 32,55 cm³ N_2 (0°, 760 mm Hg)
 0,1191 g „ „ 0,1181 g CO_2 ; 0,0445 g H_2O

	Ber.	Gef.
$C_2H_8N_2 \cdot H_2[VO(C_3H_2O_4)_2]H_2O$	V 14,5	V 14,4
	N 8,0	N 8,0
	C 27,3	C 27,1
	H 4,6	H 4,2

Der Stoff spaltet bei 80° über P_2O_5 kein H_2O ab.

Propylendiamin-vanadyl-malonat-hydrat.

Eine Lösung des überaus hygroskopischen Propylendiamin-chlorhydrats, die sich am Lichte schon braun gefärbt hatte, wurde von abgeschiedenen harzigen Bestandteilen filtriert und zu einer konzentrierten Lösung von 5 g NH_4 -Vanadylsalz gegossen. Aus der schmutzig-braunen Flüssigkeit schieden sich schließlich nach dem Animpfen mit etwas Propylendiamin-vanadylsalz (erhalten durch Fällung eines Tropfens der Lösung mit Alkohol) die schönen, seidig glänzenden, blaßvioletten Nadeln des gesuchten Stoffes aus, die leichter löslich sind als das en-Salz und daher auch vorsichtiger ausgewaschen werden mußten, nämlich so lange, bis das zunächst grüne Filtrat blau wurde. 3 g Ausbeute.

0,3546 g Substanz gaben 0,0874 g V_2O_5
 0,3102 g „ „ 18,6 cm³ N_2 (0°, 760 mm Hg)
 0,1088 g „ „ 0,1173 g CO_2 ; 0,0512 g H_2O

	Ber.	Gef.
$C_3H_{10}N_2 \cdot H_2[VO(C_3H_2O_4)_2]H_2O$	V 14,0	V 13,8
	N 7,7	N 7,5
	C 29,6	C 29,4
	H 5,0	H 5,3

Das Kristallwasser läßt sich bei Zimmertemperatur über P_2O_5 nicht abspalten, in seiner Gesamtheit selbst bei 110° C nicht. Nach 14 Tagen 13 Stunden zieht der partiell entwässerte Stoff Wasser an und wird zum Halbhydrat, das von blaßblauer Farbe ist.

0,3929 g Substanz spalten 0,0083 g H_2O ab, entspricht 2,1% H_2O
 ber. für $\frac{1}{2}H_2O$ 2,5% H_2O

Beim Erwärmen der Substanz auf etwa 260° C tritt noch keine augenscheinliche Zersetzung ein. Sie verbrennt mit CuO schwerer als das en-Salz, weil wahrscheinlich eine Kondensation unter Ringbildung eintritt.

Guanidin-vanadyl-malonat-hydrat.

2,6 g Ammonium-vanadyl-malonat in 10 cm³ H_2O werden mit einer Lösung von 2 g Guanidin-rhodanid in 4 cm³ H_2O um-

gesetzt. Es fallen reichlich schön ausgebildete, rein blaue Kristalle aus, die in ihrer Form der des NH_4 -Salzes sehr ähnlich sehen (quarz-ähnliche, anscheinend hexagonale Prismen). Mit Wasser und Alkohol wird in üblicher Weise gewaschen. 1,9 g Ausbeute gleich 64,5% der Theorie.

0,2828 g	Substanz	gaben	0,0621 g V_2O_5
0,1557 g	„	„	25,71 cm ³ N_2 (0°, 760 mm Hg)
0,1841 g	„	„	0,1593 g CO_2 ; 0,0791 g H_2O

$(\text{CN}_3\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Gef.
	V 12,5	V 12,3
	N 20,5	N 20,6
	C 23,5	C 23,6
	H 4,4	H 4,8

Der Stoff spaltet bei 80° C über P_2O_5 kein Wasser ab.

γ -Pyridon-vanadyl-malonat-hydrat.

Zur Darstellung dieses Salzes werden 5 g NH_4 -Vanadyl-malonat in 10 ccm H_2O mit 4,3 g γ -Pyridon-nitrat in 15 ccm H_2O in Reaktion gebracht. Die kurzen, säulenförmigen Kristalle des erhaltenen Pyridonsalzes sind von hellblauer Farbe. Sie lösen sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem. 5,7 g Ausbeute an Rohprodukt. Da dieser Stoff noch unrein ist, muß er umkristallisiert werden: 5,7 g Rohprodukt, gelöst in 200 ccm H_2O auf siedendem Wasserbade, geben 4,2 g reines Salz, das aber noch etwa $\frac{1}{4}$ Mol adsorbiertes Wasser enthält, wie aus den Analysen geschlossen werden kann. Das Molekül Kristallwasser wird bei 80° über P_2O_5 nicht abgespalten.

0,5340 g	Substanz	gaben	0,1003 g V_2O_5
0,3224 g	„	„	15,04 ccm N_2 (0°, 760 mm Hg)
0,1389 g	„	„	0,2019 g CO_2 ; 0,0541 g H_2O
0,1717 g	„	„	0,0664 g H_2O

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{ON})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Gef.
	V 10,6	V 10,5
	N 5,8	N 5,8
	C 39,9	C 39,7
	H 3,8	H 4,4
		4,3

In 52 Stunden werden aus 0,3745 g Sbst. 0,0026 g gleich 0,7% H_2O abgespalten, ber. für $\frac{1}{4}$ Mol H_2O : 0,9%. An der Luft gehen in 6 Tagen 0,0013 g wieder hinein, was der Hälfte des abgespaltenen H_2O entspricht.

Piperidin-Ammonium-vanadyl-malonat-tetrahydrat.

16 g $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in 70 cm³ werden zu 8 g Piperidin filtriert, das durch Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure (auf dem Wasserbade) in Chlorid verwandelt ist. Über Schwefelsäure kristallisieren aus dieser Reaktionsflüssigkeit beim ruhigen Stehen fast farblose, feine, seidig glänzende Nadeln neben bläulichviolettstichigen, dicken Kristallaggregaten von prismatischen Formen. Letztere werden durch Auslesen und Abspülen mit Wasser von den farblosen Nadeln getrennt. Sie sind ammoniakhaltig und erweisen sich als leicht lösliches Doppelsalz des Ammonium-vanadyl-malonats mit dem Piperidin-vanadyl-malonat. Ausbeute 5 g. Das reine Piperidinsalz ist wegen seiner großen Leichtlöslichkeit und der Flüchtigkeit des Piperidins auf keine Weise zu erhalten, selbst über die freie Säure nicht.

0,3177 g Substanz gaben	0,0651 g V_2O_5
0,5914 g „ „	30,34 cm ³ N_2 (0°, 760 mm Hg)
0,1087 g „ „	0,1185 g CO_2 ; 0,0631 g H_2O
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]4\text{H}_2\text{O}$	Ber. Gef.
	V 11,4 V 11,5
	N 6,3 N 6,4
	C 29,5 C 29,7
	H 6,3 H 6,5

Durch monatelanges Erhitzen des Salzes auf 80° über P_2O_5 wird mit dem Kristallwasser auch Piperidin abgespalten.

0,4224 g Substanz gaben	0,1394 g Gewichtsverlust nach 96 Tagen und 20 Stunden; Gewichtskonstanz war noch nicht erreicht.
$\text{C}_5\text{H}_{11} + 4\text{H}_2\text{O}$	Ber. Gef.
	31,1% 33,0%

Kaffeidin-vanadyl-malonat-dihydrat.

3 g NH_4 -Vanadyl-malonat in 10 ccm H_2O werden mit der berechneten Menge Kaffeidinnitrat¹⁾ (4 g in 40 cm³ H_2O auf dem Wasserbade gelöst) versetzt. Beim Erkalten entsteht ein Brei hellblauer, äußerst feiner, miteinander verwachsener Nadelchen, die in kaltem Wasser etwas löslich sind. 3 g Ausbeute. Durch Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade fallen noch 0,5 g Kaffeidinsalz aus, im ganzen 63,5% der Theorie.

0,5187 g Substanz gaben	0,0719 g V_2O_5
0,3210 g „ „	44,35 cm ³ N_2 (0° und 760 mm Hg)
0,1883 g „ „	0,2560 g CO_2 ; 0,0932 g H_2O
0,5278 g „ „	0,0289 g Gewichtsverlust nach 7 Tagen (bei 80° über P_2O_5)

¹⁾ Das Salz wurde mir liebenswürdigerweise von Herrn RAKETT zur Verfügung gestellt.

$(C_7H_{12}N_4O)_2 \cdot H_2[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$:	Ber.	Gef.
	V 7,9	V 7,8
	N 17,4	N 17,3
	C 37,2	C 37,1
	H 5,0	H 5,5
	$2H_2O$ 5,6	$2H_2O$ 5,5

In 7 Stunden wird das abgespaltene Wasser an der Luft wieder aufgenommen.

Silber-vanadyl-malonat-hydrat.

5 g $AgNO_3$ in 15 cm³ H_2O werden mit derselben Menge $(NH_4)_2 \cdot [VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ in 25 ccm H_2O gefällt. Die blaßvioletten Kristalle des Silbersalzes, die in ihrer Kristallform dem NH_4 -Salz etwas ähnlich sehen, färben sich beim Auswaschen mit Wasser auf der Nutsche durch Zersetzung oberflächlich schwarz, selbst wenn bei rotem Licht oder im Dunkeln gearbeitet wird. Außerdem ist das so gewonnene Salz — 7 g Ausbeute — wenig haltbar und unrein. Zur Reindarstellung müssen die noch feuchten Kristalle aus etwa 500 ccm heißen, malonsäurehaltigen Wassers (2 g) umkristallisiert werden. Unter dauerndem Umschütteln zersetzt sich dabei noch ein Teil des Rohproduktes, so daß die Ausbeute an reinem Stoff gering ist, nämlich 2,2 g aus 5 g $AgNO_3$, d. h. 29,6% der Theorie. Dieser wird allerdings in prächtigen, blaßvioletten, langen Nadeln erhalten, die auch auf dem Filter weniger lichtempfindlich sind als das Rohprodukt. Sie werden schnell mit einem Überschuß von H_2O gewaschen und getrocknet. Die so gewonnenen Kristalle sind anscheinend vollständig licht- und luftbeständig. Selbst stundenlanges Bestrahlen mit der Quarzlampe tut ihnen nichts. Sie sind ferner schwer löslich.

Die Vanadinbestimmung machte zuerst einige Schwierigkeiten, weil das Silbersalz bei stärkerem Erhitzen schmilzt und weil die erkaltete schwarze, kristallinische Masse, die freies Silber und niedere Vanadinoxyde enthielt, durch konzentrierte Schwefelsäure zum Zwecke der Titration nicht in Lösung zu bringen ist. Es muß deshalb folgendermaßen verfahren werden: Der Stoff wird im Porzellantiegel bis zur Zersetzung der organischen Substanz gelinde erhitzt, mit einem Gemisch von 1 Teil konz. H_2SO_4 und 2—3 Teilen H_2O auf dem Wasserbade verdampft und dann einige Zeit stärker erhitzt, bis ein Teil der Schwefelsäure abgeraucht ist. Wird jetzt mit Wasser aufgenommen, so bleibt zum Teil metallisches Silber ungelöst zurück, welches aber bei der Titration nicht stört. Selbst wenn das in Lösung befindliche Silber mit Salzsäure quantitativ

ausgefällt wird, ändert sich der Permanganatverbrauch nicht. Bei 80° C wird über P_2O_5 kein Wasser abgespalten. Als die Entwässerung bei 100° C versucht wurde, zersetzte sich das so behandelte Salz an der Luft.

0,6330 g Substanz gaben 12,55 cm³ 0,1 n-KMnO₄ (log Tit. 99424)
 0,3006 g „ „ 0,1686 g AgCl
 0,2556 g „ „ 0,1170 g CO₂; 0,0270 g H₂O

Ag₂[VO(C₃H₂O₄)₂]H₂O

Ber.

Gef.

V 10,1	V 10,0
Ag 42,7	Ag 42,2
C 14,3	C 14,1
H 1,2	H 1,3

Durch Fällung von Ammonium-vanadyl-oxalat (NH₄)₂[VO·(C₂O₄)₂]·2H₂O mit der berechneten Menge Silbernitrat läßt sich kein analoges Silbersalz Ag₂[VO(C₂O₄)₂] erhalten. Der auf diese Weise gewonnene grünlichgelbe, fein kristallinische Stoff (unter dem Mikroskop feine Kristallaggregate) enthält erheblich mehr Silber, als der angenommenen Formel entspricht. (Ag:V = 4,748). Die Kristalle nehmen außerdem mit der Zeit eine rein gelbe Farbe an. (Oxydation des V^{IV} zu V^V).

Calcium-vanadyl-malonat-pentahydrat.

Zu einer filtrierten Lösung von 2,3 g basisch geschmolzenem Ca-Nitrat in 10 cm³ H₂O, die mit 3—4 Tropfen 2 n-HNO₃ versetzt ist (besser noch eignet sich reines Ca(NO₃)₂·2H₂O) wird eine Lösung von 5 g Ammonium-vanadylsalz in 10 cm³ H₂O gegeben. Die blaß-violetten, seidig glänzenden, verfilzten Nadeln sind in kaltem Wasser etwas löslich, in heißem schon beträchtlich. Deshalb wird nur so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach blau erscheint, zuletzt in üblicher Weise mit Alkohol. Ausbeute an Rohprodukt: 3,8—4,1 g, das noch NH₃-haltig ist. Zum Zwecke der Reinigung wird es in 140—150 cm³ heißen Wassers vorsichtig gelöst. Aus der blauvioletten Lösung kristallisieren 2,7—2,8 g des reinen Stoffes aus. Die darüberstehende Mutterlauge ist von grüner Farbe, wahrscheinlich infolge geringer Zersetzung. Wird diese grüne Lösung erhitzt, so färbt sie sich blau und wird beim Abkühlen wieder grün.

Die quantitative Bestimmung des Calciums wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Substanz wurde in etwa 150 cm³ H₂O in der Wärme gelöst und die mit einigen Tropfen konzentrierten Ammoniaks (zur Neutralisation) versetzte siedende Lösung mit einer

verdünnten, siedenden Ammonium-oxalatlösung gefällt. Durch Abrauchen mit H_2SO_4 wurde das Ca-Oxalat in Sulfat verwandelt und der durch Titration ermittelte geringe Gehalt an V_2O_5 vom zuerst erhaltenen CaSO_4 in Abzug gebracht. Die Vanadinbestimmung geschah durch Verglühen der Substanz, Lösen in heißer, konzentrierter Schwefelsäure im Überschuß und Titration der stark verdünnten, durch SO_2 reduzierten Lösung zur 5wertigen Oxydationsstufe des Vanadins.

0,6258 g Substanz	gaben	17,3 cm ³ n/10-KMnO ₄ (log Tit. 95640)
0,6106 g	„	0,2054 g CaSO ₄
0,2497 g	„	0,0863 g CaSO ₄
0,2408 g	„	0,1567 g CO ₂ ; 0,0784 g H ₂ O
0,3882 g	„	0,0795 g Gewichtsverlust (80°, P ₂ O ₅) nach 4 ¹ / ₂ Tagen
0,3882 g	„	0,0623 g Gewichtszunahme (an der Luft) nach 16 Tagen

Ca[VO(C ₃ H ₂ O ₄) ₂] \cdot 5H ₂ O:	Ber.	Gef.
	V 12,7	V 12,8
	Ca 10,0	Ca 9,9 10,2
	C 17,9	C 17,8
	H 3,5	H 3,6
	4,5H ₂ O 20,2	4,5H ₂ O 20,5
	3,5H ₂ O 15,7	3,5H ₂ O 16,0

Das Halbhydrat ist von stahlblauer Farbe, das Tetrahydrat hellblau. Nach Monaten scheint letzteres wieder in das Pentahydrat überzugehen, da es blaßviolette Farbe annimmt.

Zur Darstellung des Calcium-pyrovanadats, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, aus dem Ca-Vanadylsalz ist wiederholtes Verglühen mit nachfolgendem Zerreiben erforderlich. Aus 1,5 g $\text{Ca}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ werden 0,5 g $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ erhalten, ein hellgelber Stoff, der beim Erhitzen dunkelgelb wird und im ultravioletten Licht dieselbe Farbe annimmt. Zur Ca-Bestimmung wurde er in 5—10 cm³ konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst, entsprechend verdünnt und bis zur Auflösung einiger ungelöster Flocken V_2O_5 erhitzt. Die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung wurde dann mit Essigsäure schwach angesäuert und das Calcium als Oxalat in der sonst üblichen Weise gefällt und als Sulfat gewogen.

0,2092 g Substanz	gaben	15,9 cm ³ n/10-KMnO ₄ (log Tit. 95510)
0,2640 g	„	0,2460 g CaSO ₄
Ca ₂ V ₂ O ₇	Ber.	Gef.
	V 34,7	V 35,0
	Ca 27,2	Ca 27,4

Strontium-vanadyl-malonat-pentahydrat.

Eine Lösung von 3,7 g $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $10\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ wird mit einer Lösung von 5 g NH_4 -Vanadylsalz in ebensoviel Wasser in Reaktion gebracht. Es fällt sofort fast quantitativ das blaßviolette Strontiumsalz aus, das im Habitus seiner Kristalle dem Calciumsalz sehr ähnlich ist; nur die Farbe ist etwas lichter. Ausgewaschen wird mit kaltem Wasser, in dem der Stoff schwerer löslich ist als das Ca-Salz, bis das Filtrat farblos abläuft, zuletzt mit Alkohol. Ausbeute 5,7 g. Das Rohprodukt muß aus 780 cm^3 heißen Wassers umkristallisiert werden, da es noch NH_3 -haltig ist, und ergibt 4,2 g reines Salz, gleich 91,5% der Theorie. (Bezogen auf das Rohprodukt: 73,7%.) Die Mutterlauge hiervon ist grün bis gelbgrün und zeigt beim Erhitzen und Abkühlen dieselben Erscheinungen, die schon beim Ca-Salz beschrieben sind. Aus schwach malonsäurehaltigem Wasser ist die Substanz leichter umzukristallisieren, allerdings auf Kosten der Ausbeute.

Die Bestimmung des Strontiums als Sulfat gelingt nicht, wenn das Strontiumsulfat aus der Vanadylsalzlösung direkt gefällt wird, weil es dann kolloidal durchs Filter läuft. Es muß vielmehr folgendermaßen verfahren werden: Die in einem großen Porzellantiegel verglühte Substanz wird mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht, mit etwas Wasser sowie einigen Tropfen Perhydrol versetzt und bis zur klaren Auflösung erhitzt. Dann wird nach TREADWELL verdünnte Schwefelsäure (2 n) hinzugegeben, so daß die Flüssigkeit $100\text{--}150\text{ cm}^3$ beträgt, und auf dem Wasserbade weiter erhitzt. Zuletzt gibt man zur etwas abgekühlten Lösung dasselbe Volumen Alkohol, filtriert nach 12 Stunden und glüht. Das so gewonnene SrSO_4 ist von gelblicher Farbe, enthält aber nur sehr geringe Mengen Vanadin (Verbrauch $n/10\text{-KMnO}_4$ höchstens $0,05\text{ cm}^3$).

0,5691 g Substanz gaben	14,2 cm^3 $n/10\text{-KMnO}_4$ (log Tit. 95640)
0,2136 g „ „	0,0865 g SrSO_4
0,2566 g „ „	0,1501 g CO_2 ; 0,0788 g H_2O
0,4051 g „ „	0,0745 g Gewichtsverlust (80° , P_2O_5) nach 7 Tagen
0,4051 g „ „	0,0204 g Gewichtszunahme (an der Luft) nach 9 Tagen

	Ber.	Gef.
$\text{Sr}_2\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:		
	V 11,4	V 11,5
	Sr 19,5	Sr 19,3
	C 16,0	C 16,0
	H 3,1	H 3,4
	$4,5\text{H}_2\text{O}$ 18,1	$4,5\text{H}_2\text{O}$ 18,4
	$1,25\text{H}_2\text{O}$ 5,0	$1,25\text{H}_2\text{O}$ 5,0

Halbhydrat und $1\frac{3}{4}$ -Hydrat sind von blaßblauer Farbe.

Für die Darstellung des bisher noch unbekannten Strontium-pyrovanadats, $\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$, gilt dasselbe wie vom $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Es ist aber farblos und wird im ultravioletten Licht und beim Erhitzen citronengelb.

0,2087 g Substanz	gaben	12,00 cm n/10-KMnO ₄ (log Tit. 95510)
0,2618 g „	„	0,2459 g SrSO ₄
$\text{Sr}_2\text{V}_2\text{O}_7$:	Ber.	Gef.
	V 26,2	V 26,4
	Sr 45,0	Sr 44,8

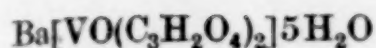
Barium-vanadyl-malonat-pentahydrat.

5 g Ammonium-vanadylsalz in 20 cm³ H₂O werden in üblicher Weise mit der berechneten Menge Bariumsalz (3,5 g BaCl₂·2H₂O in 10 cm³ H₂O) gefällt. Man erhält zunächst einen dicken Brei blaß-violetter Kristalle, die sich zumeist schon beim Auswaschen auf der Nutsche in blaßblau gefärbte umwandeln. Ausbeute an violetter Stoff 6 g. Ohne Rücksicht auf die früher oder später eintretende spontane Umwandlung der violetten Kristalle in blaue werden 7,5 g dieses noch ammoniakhaltigen Rohproduktes mit etwa 3 g Malonsäure in 250 cm³ Wasser bei 80—90° C unter dauerndem Schütteln des Erlenmeyerkolbens (Tondreieck auf Asbestdrahtnetz) gelöst. Ausbeute: 5,5 g seidig glänzender, blaßblauer und asbestartig verfilzter Kristallnadeln, die in Wasser noch schwerer löslich sind als das Strontiumsalz und deshalb gut ausgewaschen werden können. Die Ausbeute beträgt nur 73,3% der Theorie (bezogen auf das Rohprodukt), weil die zugesetzte Malonsäure die Löslichkeit heraufsetzt. Eine bessere Ausbeute von 90,8% wird erzielt, wenn 24 g Rohprodukt mit 1½ Liter fast siedenden Wassers, in dem 3 g Malonsäure gelöst sind, 3mal bis zur völligen Lösung ausgezogen werden und dann schließlich bis auf etwa den vierten Teil auf dem Wasserbade eingedampft wird. Das in reinem Wasser gelöste Salz hinterläßt eine grün gefärbte Mutterlauge, die sich durch Erhitzen blau färbt und abgekühlt wieder grün wird, also dasselbe Verhalten, das auch die Ca- und Sr-Salze zeigen.

Zur quantitativen Bestimmung des Bariums kann nach der Titration des Vanadins das ausgefallene Bariumsulfat abfiltriert und gewogen werden; oder der ursprüngliche Stoff wird in verdünnter Salzsäure gelöst und das Barium nach Zusatz von etwas Perhydrol zum Zwecke der Oxydation¹⁾ in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

¹⁾ Das Bariumsalz adsorbiert erfahrungsgemäß weniger Vanadat als Vanadylsalz (siehe bei JUL. MEYER u. E. MARKOWICZ).

0,4640 g	Substanz	gaben	10,45 cm ³ n/10-KMnO ₄ (95640)
0,2393 g	"	"	0,1113 g BaSO ₄
0,3263 g	"	"	0,1704 g CO ₂ ; 0,0874 g H ₂ O
0,3126 g	"	"	0,0583 g Gewichtsverlust (80°, P ₂ O ₅) nach 2 Tagen
0,3126 g	"	"	0,0054 g Gewichtszunahme (an der Luft) nach 4 Wochen



Ber.	Gef.
V 10,2	V 10,4
Ba 27,6	Ba 27,4
C 14,4	C 14,2
H 2,8	H 3,0
5H ₂ O 18,1	5H ₂ O 18,6
0,5H ₂ O 1,8	0,5H ₂ O 1,7

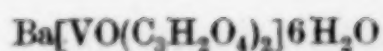
Anhydrid und Halbhydrat sind von der gleichen, blaßblauen Farbe.

Barium-vanadyl-malonat-hexahydrat.

Die Reindarstellung des unter normalen Bedingungen immer zuerst ausfallenden, unbeständigen violetten Barium-vanadylsalzes gelingt nur auf dem Umwege über die freie Vanadyl-malonsäure. Es kommt hauptsächlich darauf an, daß zu seiner Ausfällung das Bariumhydroxyd im Unterschuß angewandt wird. Die beste Darstellungsweise ist folgende:

6 g $\text{Ba}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]5\text{H}_2\text{O}$ und 0,3 g Malonsäure werden in 600 cm³ Wasser auf dem Wasserbade gelöst und mit der zur Fällung des Bariums erforderlichen Menge $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure in der Wärme gefällt. Die auf etwa 50 cm³ eingedampfte Lösung der freien Vanadyl-malonsäure wird zur Entfernung der freien Malonsäure und eines etwaigen Überschusses von Schwefelsäure mit 0,5 g Bariumhydroxyd-octohydrat versetzt, filtriert und bei ungefähr Zimmertemperatur mit einer verdünnten Lösung von 3 g Bariumhydroxyd tropfenweise und unter ständigem Rühren gefällt. Das Rühren darf nicht unterbleiben, weil sonst infolge eines lokalen OH-Ionenüberschusses gelbe Zersetzungsprodukte ausfallen. Sollten sie aber in geringer Menge ausgefallen sein, so genügt energisches Verrühren, um sie wieder in Vanadylsalz umzuwandeln. Ausbeute: 3,7 g blaßvioletter Nadeln vom gleichen Habitus wie das Pentahydrat, die sich beim Auswaschen mit Wasser und Alkohol nicht zersetzen.

0,4038 g	Substanz	gaben	8,1 cm ³ n/10-KMnO ₄ (99424)
0,4038 g	"	"	0,1809 g BaSO ₄
0,2884 g	"	"	0,1460 g CO ₂ ; 0,0815 g H ₂ O
0,3015 g	"	"	0,0633 g Gewichtsverlust (80°, P ₂ O ₅) nach 58 Stunden
0,3015 g	"	"	0,0021 g Gewichtszunahme (an der Luft) nach 13 Tagen 16 Stunden



Ber.	Gef.
V 9,9	V 10,1
Ba 26,6	Ba 26,4
C 13,9	C 13,8
H 3,1	H 3,2
6 H ₂ O 20,9	6 H ₂ O 21,0
0,25 H ₂ O 0,9	0,25 H ₂ O 0,7

Da mir die Wiederaufnahme von $\frac{1}{4}$ Mol H₂O zweifelhaft erschien, wurden die Wasserbestimmungen an einer anderen Portion des Salzes wiederholt:

0,5261 g Substanz gaben 0,1100 g Gewichtsverlust nach 63 Stunden
 0,5261 g „ „ 0,0035 g Gewichtszunahme (an der Luft)
 nach 2 Tagen

Ber.	Gef.
6 H ₂ O 20,9	6 H ₂ O 20,9
0,25 H ₂ O 0,9	0,25 H ₂ O 0,7

Das entwässerte Hexahydrat nimmt also im Gegensatze zum Pentahydrat nur $\frac{1}{4}$ Mol H₂O an der Luft auf. Es ist auch leichter löslich als das Pentahydrat. Zur Löslichkeitsbestimmung wurden überschüssige Mengen der betreffenden Salze bei etwa 20° C in 500 cm³ H₂O 39 Stdn. geschüttelt. 200 cm³ Flüssigkeit abpipettiert. Mittel von zwei Versuchen:

1. Hexahydrat:

0,4175 g BaSO₄, entspricht 0,8914 g Hexahydrat, im Liter also 1,788 Millimol

2. Pentahydrat:

0,4065 BaSO₄, entspricht 0,8679 g Pentahydrat, im Liter also 1,741 Millimol

Bei den Versuchen unter 1. findet sich Pentahydrat als Bodenkörper vor, das als energieärmere Form durch Wasserabspaltung aus dem energiereicheren Hexahydrat hervorgegangen ist. Der Übergang des instabilen Hexahydrates in das stabile Pentahydrat ist eine erheblich exotherme Reaktion, die durch Erhitzen und Beifügen von Pentahydrat katalytisch beschleunigt werden kann. Auch eingeschmolzen hält sich das Hexahydrat nicht allzu lange. Unter Alkohol ist es länger beständig als unter Wasser.

Zur Darstellung des Bariumpyrovanadates Ba₂V₂O₇ ist nichts Besonderes¹⁾ zu bemerken. Es ist farblos und wird beim Erhitzen und unter der Quarzlampe lichtgelb.

0,3410 g Substanz gaben 0,3242 g BaSO₄
 0,2646 g „ „ 12,2 cm³ n/10-KMnO₄ (95510)

Ber.	Gef.
Ba 56,2	Ba 55,9
V 20,9	V 21,2

¹⁾ Darstellung wie die Ca- und Sr-Salze.

Die Barium-vanadylsalze eignen sich übrigens gut zur Wiedergewinnung der Vanadyl-malonsäure aus gelösten Vanadyl-malonat-Rückständen und letzten Endes zur Gewinnung reinen Vanadin-pentoxyds. Die betreffenden Vanadylreste werden mit Bariumchlorid- oder -nitratlösung in nicht zu großem Überschuß gefällt. Das auskristallisierte Barium-vanadyl-malonat aber wird aus heißem, malonsäurehaltigem Wasser umkristallisiert und zur Darstellung anderer Vanadyl-malonate benutzt, oder es wird zu Pyrovanadat verglüht, in schwach salzsaurer Lösung durch quantitative Ausfällung mit einem kleinen Überschuß von Schwefelsäure vom Barium befreit, zur Trockne gedampft und schließlich zu V_2O_5 verschmolzen (größere Mengen im Sauerstoffstrom).

Thallium-vanadyl-malonat-hydrat.

Aus der filtrierten Gesamtlösung von 5 g $(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ in 10 cm³ H_2O und 8 g $TlNO_3$ in 20 cm³ H_2O scheidet sich beim Erkalten das gesuchte Thallium-vanadylsalz in prächtigen indigoblauen Kristallen ab, in einer Ausbeute von 4,3 g = 44,5% der Theorie. In kaltem Wasser ist es wenig löslich und in heißem zersetzt es sich, selbst bei schwachem Erwärmen. Nach Verbrennung der organischen Substanz schmilzt es zu einer dunkelgelben, kristallinisch hellgelb erstarrenden Masse zusammen, dem schon bekannten Pyrovanadat $Tl_4V_2O_7$.

Da die Oxydation des Vanadins mit Kaliumpermanganat in der schwefelsauren Lösung momentan erfolgt, die des Thalliums aber schwer¹⁾, kann das Vanadin neben dem Thallium titrimetrisch bestimmt werden. Der Umschlag bleibt nämlich nach Beendigung der V-Titration etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute stehen. Die Analyse des Thalliums muß folgendermaßen ausgeführt werden: die Substanz wird in 10 cm³ Wasser, dem einige Prozente Malonsäure beigelegt sind, unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und in der Hitze tropfenweise mit verdünnter Jodkalilösung gefällt. Ein Überschuß von KJ ist möglichst zu vermeiden. Das zunächst gelbroth gefärbte TlJ ballt sich beim weiteren Erwärmen zusammen und ändert seine Farbe nach Kanariengelb (grünstichig). Nach Hinzufügen von 10 cm³ Alkohol und dem Erkalten wird abgesaugt und im Wasserdampftrockenschrank getrocknet. Auch aus der Menge des durch Ver-

¹⁾ Nach A. A. NOYES, *Z. f. phys. Chem.* 9 (1892), 603 können Thallosulfatlösungen sehr genau mit Kaliumpermanganat titriert werden, wenn Salzsäure hinzugefügt wird.

glühen entstandenen Pyrovanadates kann auf den Gehalt an Tl und V geschlossen werden. Beim Entwässern (80° , P_2O_5) gibt das Salz nur geringe Mengen adsorbierten Wassers ab, die an der Luft wieder angezogen werden.

0,5196 g Substanz	gaben	0,3800 g $Tl_4V_2O_7$
0,5196 g	„	8,6 cm ³ n/10-KMnO ₄ (95510)
0,1399 g	„	0,1324 g TlJ
0,3421 g	„	0,1292 g CO ₂ ; 0,0316 g H ₂ O
$Tl_2[VO(C_3H_2O_4)_2]H_2O$	Ber.	Gef.
	Tl 58,6	Tl 58,0 58,4
	V 7,3	V 7,2 7,6
	C 10,3	C 10,3
	H 0,9	H 1,0

Blei-vanadyl-malonat-hexahydrat.

Zur Gewinnung des Blei-vanadylsalzes durch doppelte Umsetzung von Ammonium-vanadylsalz mit der berechneten Menge eines löslichen Bleisalzes läßt sich nicht das Blei-acetat verwenden, weil das entstehende Ammonium-acetat leicht hydrolysiert, so daß die auftretenden OH-Ionen einen Teil des Blei-vanadylsalzes zersetzen (Auftreten gelber Zersetzungsprodukte neben dem gesuchten Stoff). Zur Reindarstellung werden 2 g $(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2]3H_2O$ in 10 cm³ H₂O mit 2 g Bleinitrat in 15 cm³ H₂O in Reaktion gebracht. Man erhält 3,1 g sehr blaßviolette, feine Nadeln, die in Wasser bedeutend schwerer löslich zu sein scheinen als das Bariumsalz (95,5% der Theorie). Erhitzt man sie unter Wasser im siedenden Wasserbade, so werden sie fleischfarben, ohne indes unter dem Mikroskop deutliche Zeichen von Zersetzung zu zeigen.

Vanadin und Blei können in derselben Einwage bestimmt werden, indem die verglühte Substanz (sehr blaßgelbliches $Pb_2V_2O_7$) mit konzentrierter Schwefelsäure in üblicher Weise erhitzt und titriert und das abgeschiedene Bleisulfat hinterher zur Wägung gebracht wird.

0,5092 g Substanz	gaben	9,9 cm ³ n/10-KMnO ₄ (95510)
0,5092 g	„	0,2631 g PbSO ₄
0,2493 g	„	0,1151 g CO ₂ ; 0,0635 g H ₂ O
0,3477 g	„	0,0473 g Gewichtsverlust (80° , P_2O_5) nach 5 Tagen
0,3477 g	„	0,0090 g Gewichtszunahme (an der Luft) in 7 Tagen, 16 Stunden
$Pb[VO(C_3H_2O_4)_2]6H_2O$	Ber.	Gef.
	V 8,7	V 8,9
	Pb 35,3	Pb 35,3
	C 12,3	C 12,6
	H 2,8	H 2,9
	4,5H ₂ O 13,8	4,5H ₂ O 13,6
	H ₂ O 3,1	H ₂ O 2,6

Das 1,5-Hydrat ist von blaßblauer Farbe, ebenso das 2,5-Hydrat.

Vanadyl- und Divanadyl-malonsäure.

Von der Lösung der freien Vanadyl-malonsäure $H_2[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot x H_2O$ war bei der Darstellung des $Ba[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ schon die Rede. Wird diese Lösung zur Gewinnung der freien Säure auf dem Wasserbade stark eingengt und im Chlorcalciumexsiccator in einer möglichst flachen Schale belassen, so scheiden sich nach etwa 3 Tagen aus einem zähen blauen Lack die ersten Kristalle ab und die Masse wird schließlich hornartig fest. Die so erhaltene feste Vanadyl-malonsäure konnte unmöglich rein sein. Um sie von der geringen Menge der überschüssigen Malonsäure zu befreien, wurde sie mehrfach mit absolutem Alkohol verrieben, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse des hygroskopischen Stoffes mußte vorsichtig verfahren werden.

0,4173 g Substanz gaben	0,1586 g V_2O_5	
0,2175 g „ „	0,1664 g CO_2 ;	0,0621 g H_2O
$H_2[(VO)_2(C_3H_2O_4)_3]H_2O$ oder $2H_2O$:	Ber.	Gef.
	V 20,6, 19,8	V 21,3
	C 21,8, 21,0	C 20,9
	H 2,0, 2,4	H 3,2
	9C:2V = 4,5	C:V = 4,2
$H_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$:	6C:V = 6	

Aus diesen Analysenwerten geht hervor, daß das Verhältnis C:V ungewöhnlich klein ist, was nur dadurch bedingt sein kann, daß Malonsäure vom absoluten Alkohol aus dem Komplex herausgeholt wird; und in der Tat stimmen die gefundenen Analysenzahlen annähernd — weil der Stoff nur unrein ist — auf eine Divanadyl-malonsäure mit etwa 1—2 Molekülen Kristallwasser: $H_2[(VO)_2(C_3H_2O_4)_3]H_2O$ oder $2H_2O$. Diese Annahme findet auch ihre Stütze in dem Verhalten der gewonnenen Säure. Sie ist nämlich beim Erhitzen merkwürdig beständig und zersetzt sich selbst bei 200° noch nicht. Außerdem gibt sie mit berechneten Mengen Ammoniumcarbonat ein hellblaues, luftbeständiges Ammoniumsalz, das nicht wie das entsprechende blaue Vanadylsalz spontan und beim Entwässern in violette, wasserärmere Salze übergeht, sondern es ist entwässert von stahlblauer Farbe. Aus 0,2238 g Substanz werden in 2 Tagen und 11 Stdn. (80°, P_2O_5) 0,0472 g H_2O = 21,1% abgespalten. Das würde dem Wassergehalte eines Heptahydrates $(NH_4)_2[(VO)_2(C_3H_2O_4)_3] \cdot 7H_2O$ mit 20,9% H_2O entsprechen. An der Luft zieht das entwässerte Salz im Laufe eines Monats das abgespaltene Wasser wieder an, ohne indes Gewichtskonstanz zu erlangen, da sein Wassergehalt ständig hin und her schwankt, vielleicht entsprechend der Luftfeuchtigkeit.

Triphenylguanidin-vanadyl-malonat.

Die Darstellung des vorstehenden Salzes und der im folgenden beschriebenen Vanadyl-malonate gelingt am besten über das Bariumsalz, wie schon beim Barium-vanadyl-malonat-hexahydrat erörtert, d. h. auf dem Wege über die freie Vanadyl-malonsäure oder durch doppelseitige Umsetzung mit den entsprechenden Sulfaten. Die Auflösung des $\text{Ba}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wird am besten in der 100fachen Menge Wasser vorgenommen, wobei zu $500 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ immer 0,2 g Malonsäure gegeben werden müssen.

Zur Gewinnung des Triphenyl-guanidinsalzes werden 5,76 g reines Triphenyl-guanidin (aus Alkohol umkristallisiert) in einer auf etwa 100 cm^3 eingedampften Lösung von Vanadyl-malonsäure (aus 5 g Bariumvanadylsalz gewonnen) nach Zugabe von etwa 150 cm^3 absoluten Alkohols unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Die filtrierte Lösung wird langsam auf einem Wasserdampftrockenschrank eingedampft (nicht auf dem Wasserbade, da sonst teilweise Zersetzung eintritt) und zwar so lange, bis sich zu den auskristallisierenden größeren Aggregaten von hellblauen Kristallen auch kleine zugesellen. Durch Zusatz von etwas Wasser wird die Kristallisation vermehrt. Die Kristalle sind nicht gut ausgebildet. Sie werden mit verdünntem und absolutem Alkohol ausgewaschen. Ausbeute 5,45 g = 64,1% der Theorie. Der Stoff ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich und beständig, in absolutem Alkohol etwas löslich, aber unter geringer Zersetzung (grüne Lösung). Er läßt sich aber nicht umkristallisieren, weil er schon bei Wasserbadtemperatur zerfällt. (Abscheidung farbloser Kristalle — Triphenyl-guanidin-malonat? — neben blauen; auf dem Filter auch dunklere V-haltige Zersetzungsprodukte.)

Beim Verglühen der Substanz zur Vanadinbestimmung entstehen dunkle, unschmelzbare, niedere V-Verbindungen (C- und N-haltig), die aber leicht durch Erhitzen in einem NO_2 - oder O_2 -Strom in V_2O_5 übergeführt werden.

0,9529 g Substanz	gaben	0,1010 g V_2O_5
0,1956 g	„	15,72 $\text{cm}^3 \text{ N}_2$ (0°, 760 mm)
0,0700 g	„	0,1588 g CO_2 ; 0,0348 g H_2O
0,0782 g	„	0,0395 g H_2O
$(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$:		
	Ber.	Gef.
	V 6,0	V 5,9
	N 9,9	N 10,0
	C 62,3	C 61,9
	H 4,76	H 5,56, 5,65

Die Ursachen des etwas zu hohen H-Wertes liegen vielleicht in der Analysenmethode irgendwie begründet, da zwischen C und H ein Mißverhältnis besteht (es ist nämlich prozentual rund 13mal so viel C in der Verbindung als H). Dann wäre es auch nicht unmöglich, daß vielleicht ein Monohydrat vorliegt.

Pyridin-vanadyl-malonat-dihydrat.

Setzt man Pyridin-Chlorhydrat mit der berechneten Menge NH_4 -Vanadylsalz um, so wird durch Fällung mit Aceton ein schwach nach Pyridin riechender bläulicher Stoff (verfilzte Nadeln) erhalten, der, mit Aceton umgefällt, lufttrocken violettstichig grau erscheint. Dieser Stoff ist aber wahrscheinlich nicht einheitlich, was durch sein Aussehen und die Analyse bewiesen werden kann.

0,4258 g Substanz gaben	0,0986 g V_2O_5
0,3028 g „ „	15,79 cm ³ N_2 (0°, 760 mm)
0,1070 g „ „	0,1202 g CO_2 ; 0,0507 g H_2O
Gef. C:V = 10,03:1	N:V = 1,83:1

Aus dem Verhältnis C:V = 10,03:1 geht hervor, daß es sich um ein Gemisch von NH_4 - und Pyridin-vanadylsalz handelt, da das reine Pyridinsalz C:V im Verhältnis 16:1 enthalten müßte. Ferner geht daraus hervor, daß auf 1 Molekül NH_4 -Salz weniger als 1 Molekül Pyridinsalz kommt, da sonst C:V den Wert 11:1 haben müßte. Das Verhältnis N:V = 1,83:1 aber beweist, daß wahrscheinlich ein saures Salzgemisch vorliegt; denn normalerweise müßte sich N:V wie 2:1 verhalten.

Die Reindarstellung des Pyridin-vanadyl-malonates gelingt jedoch leicht über die freie Vanadyl-malonsäure: Eine stark eingeeengte Lösung von Vanadyl-malonsäure (aus 3 g Ba-Vanadylsalz) wird mit 1 g Pyridin umgesetzt. Die seidig glänzenden, blaßvioletten, verfilzten Nadeln des Pyridinsalzes sind in Wasser sehr leicht löslich. Deshalb werden sie zur Reinigung scharf abgesaugt und mit etwas Wasser auf Ton gepreßt. 1,7 g Ausbeute gleich 60,5% der Theorie. Der Stoff ist längere Zeit luftbeständig. Er riecht schwach nach Pyridin.

0,4105 g Substanz gaben	0,0794 g V_2O_5
0,3113 g „ „	14,04 cm ³ N_2 (0°, 760 mm)
0,1300 g „ „	0,1969 g CO_2 ; 0,0533 g H_2O
0,4355 g „ „	0,0322 g Gewichtsverlust (80°, P_2O_5) nach 47 Stunden

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Gef.
	V 10,9	V 10,8
	N 6,0	N 5,6
	C 41,1	C 41,3
	H 4,3	H 4,6
	2H ₂ O 7,7	2H ₂ O 7,4

Das abgespaltene Wasser wird an der Luft langsam wieder aufgenommen. Der entwässerte Stoff ist von derselben Farbe wie das Dihydrat.

Chinolin-vanadyl-malonat-dihydrat.

Zu einer stark eingedampften Lösung von Vanadyl-malonsäure aus 5 g Bariumsalz werden wie beim Pyridinsalz 2,6 g Chinolin gegeben. Die Flüssigkeit erstarrt unter Erwärmung zu einem festen Brei feiner blaßblauer Kristallnadeln. Diese dürfen nicht zu lange unter der Mutterlauge belassen werden, da sonst unter Abscheidung einer braunen, wahrscheinlich chinolinhaltigen Schmiere allmählich Zersetzung eintritt. Der Stoff ist gleichfalls sehr leicht in Wasser löslich und wird deshalb auf Ton abgepreßt. 2,85—2,97 g Ausbeute (etwa 51% der Theorie). Zur Vanadinbestimmung muß die verglühte Substanz im NO_2 - oder O_2 -Strom geschmolzen werden.

0,5379 g Substanz gaben	0,0920 g V_2O_5	
0,3273 g „ „	14,50 cm ³ N_2 (0°, 760 mm)	
0,0856 „ „	0,1585 g CO_2 ; 0,0345 g H_2O	
$(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:	Ber.	Gef.
	V 9,0	V 9,6
	N 4,9	N 5,5
	C 50,8	C 50,5
	H 4,3	H 4,5

Das Chinolin wird von der Vanadyl-malonsäure nicht sonderlich fest gebunden. Schon bei 80° tritt über P_2O_5 ein weit größerer Gewichtsverlust ein, als dem mutmaßlichen Wassergehalte entspricht, während die Analysen deutlich für ein Dihydrat sprechen, in Analogie zum Pyridinsalz. Bei 100° aber verfärbt sich die ganze Substanz unter Zersetzung. Ferner ist eine Chinolinabspaltung beim Umkristallisieren zu erkennen. Hierbei treten neben großen, blauen Kristallaggregaten von Faserstruktur winzige, zu Büscheln vereinigte, sehr blaßblau gefärbte Nadelchen auf. Selbst wenn man das Umkristallisieren noch zweimal wiederholt, wird keine einheitliche Kristallfraktion erhalten. Eine der Kristallgattungen scheint jedenfalls immer das Bestreben zu haben, in die andere überzugehen. Aus der Analyse einer solchen Kristallfraktion ist aber zu schließen, daß sie chinolinärmer ist als das ursprüngliche Reaktionsprodukt, daß es sich also um ein Gemisch von Chinolin-vanadyl-malonat und Chinolinhydro-vanadyl-malonat handeln könnte.

0,5169 g Substanz gaben	0,0900 g V_2O_5	
0,0945 g „ „	0,1584 g CO_2 ; 0,0397 g H_2O	
	Ber.	Gef.
	$\text{C}_{24}:\text{V} = 24:1$	$\text{C}:\text{V} = 21,17:1$
	$\text{C}_{15}:\text{V} = 15:1$	

Cinchonin-vanadyl-malonat-2,5-hydrat.

10 g Cinchonin, mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade abgeraucht und mit absolutem Alkohol gewaschen, wurden mit 11,5 g Ammonium-vanadyl-malonat in 15 cm³ H₂O versetzt, ganz schwach bis zur Lösung erwärmt und filtriert. Nach drei Tagen schieden sich stark glänzende, fast quadratische, violette Tafeln ab (2,8 g), die Ammoniak enthielten. Die Vanadinbestimmung zeigte, daß unverändertes Ammonium-vanadylsalz vorlag.

0,4390 g Substanz gaben 0,1098 g V ₂ O ₅		
(NH ₄) ₂ [VO(C ₃ H ₂ O ₄) ₂]3H ₂ O:	Ber.	Gef.
	V 14,1	V 14,0

Die durch die Lösungsgenossen bedingte besondere Kristallform dieses Salzes ist aber bemerkenswert.

Zur Darstellung des gesuchten Cinchoninsalzes wird ein Gemisch von 5,9 g Cinchonin und 50 cm³ absoluten Alkohols mit der berechneten Menge stark konzentrierter Vanadyl-malonsäure (aus 5 g Ba-Vanadylsalz) auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und daselbst ohne weitere Erhitzung eingedampft. Aus dem öligen Rückstand bewirkt etwas Wasser die Ausfällung des hellblauen, etwas grünstichigen, feinkristallinen Cinchonin-vanadylsalzes. Dieses zersetzt sich unter kaltem Wasser allmählich, in heißem schneller, dagegen löst es sich in verdünntem Alkohol. 7,2 g Ausbeute, also 80% der Theorie.

0,8790 g Substanz gaben	0,0855 g V ₂ O ₅	
0,3290 g	„	17,08 cm ³ N ₂ (0°, 760 mm)
0,0910 g	„	0,1952 g CO ₂ ; 0,0524 g H ₂ O
0,4571 g	„	0,0224 g Gewichtsverlust (80°, P ₂ O ₅) nach 27 Stunden
(C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O) ₂ H ₂ [VO(C ₃ H ₂ O ₄) ₂]2,5H ₂ O:	Ber.	Gef.
	V 5,6	V 5,5
	N 6,2	N 6,52
	C 58,2	C 58,5
	H 6,1	H 6,4
2,5H ₂ O	5,0	2,5H ₂ O 4,9

In 9 Tagen wird das abgespaltene Wasser wieder aufgenommen, indem die leuchtend blaue Farbe des Anhydrids wieder den ursprünglichen Farbton annimmt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes wird in Anlehnung an RAST¹⁾ folgendermaßen ausgeführt: In einem dünnwandigen, 7 cm langen Reagensgläschen von 1 cm Durchmesser wird die Substanz und Campher eingewogen und das Gläschen in dem oberen Drittel rasch abgeschmolzen. Das geschlossene Röhrchen wird dann im Paraffinbade bis auf 180° erhitzt, die klare, tiefblaue

¹⁾ l. c.

Schmelze an der Luft langsam abgekühlt, wobei ein geringer Teil des Camphers hochsublimiert, und der Schmelzpunkt dieser Kristallmasse in üblicher Weise bestimmt. Aus der Schmelzpunktsdepression gegenüber dem reinen Lösungsmittel läßt sich aber auf bekannte Weise das Molekulargewicht des gelösten Stoffes errechnen. Die Substanzmenge darf im Verhältnis zur Campher Menge nicht zu groß sein, weil sonst der Schmelzpunkt zu schwer erkennbar wird.

I. 0,0853 g Substanz und 0,1245 g Campher ergaben eine Schmelzpunktsdepression von 30°C , das Molekulargewicht ist hiernach 913,5.

II. 0,0224 g Substanz und 0,1009 g Campher, Schmelzpunktsdepression 10° , Molekulargewicht 888.

Mittel von I. und II.: 900. Theorie: 906,5.

Strychnin-vanadyl-malonat-pentahydrat.

3 g Strychnin (aus einer Lösung von Strychninnitrat durch Fällung mit 2n-NaOH gewonnen) werden in der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von stark eingengter Vanadyl-malonsäure (20 cm³ absoluter Alkohol, 2,25 g Bariumvanadylsalz) in der Kälte gelöst. Nach wenigen Stunden scheiden sich winzige, blaßviolette Nadelchen ab, die einige Male mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 2,9 g, gleich 62,3% der Theorie.

Die Darstellung des Salzes darf nicht in der Hitze vorgenommen werden, da sonst ein grüner, kristallisierter Stoff entstehen kann, der sich auch mit grüner Farbe in Wasser löst. Das blaßviolette Salz löst sich beim Erwärmen schwerer in Wasser als das Cinchoninsalz und kristallisiert beim ruhigen Stehen in langen Nadeln aus. Wird aber während des Erwärmens auf dem Wasserbade nicht dauernd geschüttelt, so daß stellenweise Überhitzung eintritt, so entsteht wiederum der grüne Stoff. Läßt man jedoch das Strychninsalz unter Wasser stehen, so zersetzt es sich eher als das Cinchoninsalz. Auch ist es wie dieses in verdünntem Alkohol löslich, aber nicht in Campher. Für die Vanadinbestimmung der Alkaloidsalze gilt dasselbe wie vom Chinolinsalz.

0,6312 g Substanz gaben	0,0532 g V_2O_5
0,2009 g „ „	9,03 cm ³ N_2 (0° , 760 mm)
0,0720 g „ „	0,1435 g CO_2 ; 0,0403 g H_2O
0,3448 g „ „	0,0249 g Gewichtsverlust (80° , P_2O_5) nach 36 Stunden

$(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

	Ber.	Gef.
V	4,9	V 4,7
N	5,4	N 5,6
C	54,3	C 54,4
H	5,9	H 6,3
4H ₂ O	7,0	4H ₂ O 7,2

In 83 Tagen wird das abgespaltene Wasser wieder aufgenommen. Das Monohydrat ist von hellblau-grünstichiger Farbe.

Lithium-vanadyl-malonat-pentahydrat.

In einer wie üblich dargestellten und eingeeengten Lösung von Vanadyl-malonsäure (aus 5 g Ba-Vanadylsalz und 0,15 g Malonsäure) werden 0,471 g Lithiumcarbonat aufgelöst. Aus der weiter eingedampften Lösung kristallisieren beim Erkalten reichlich violettstichig blaue Kristalle aus, von rhombischem oder monoklinem Habitus. Aus der Mutterlauge ist durch weiteres Konzentrieren noch eine reine Kristallfraktion zu erhalten. Gewaschen wird mit gewöhnlichem und absolutem Alkohol. Gesamtausbeute: 2,8 g = 74,5% der Theorie. Der Stoff ist vollkommen luftbeständig und für ein Lithiumsalz verhältnismäßig schwer löslich. Er läßt sich auch umkristallisieren.

Die Trennung des Lithiums vom Vanadin nach der bei den anderen Alkali-vanadyl-malonaten angewandten Methode von ROSE¹⁾ durch Ausfällung des Vanadins mittels Mercuronitrat als Mercurovanadat ist hier nicht möglich, weil das durch Verglühen erhaltene $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_7$ in Wasser nicht löslich ist, ähnlich wie das $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Trotzdem ist an der Zusammensetzung des Salzes nicht zu zweifeln, weil die indirekte Bestimmung des Lithiums und Vanadins aus dem Pyrovanadat und die direkte Titration des Vanadins, sowie Verbrennung und Wasserbestimmung (Analogie zum Calciumsalz) Werte ergaben, die mit der Theorie gut übereinstimmen.

Das Lithium-pyrovanadat selbst war übrigens nicht weiß, wie in der Literatur²⁾ angegeben ist, sondern blaß-gelblich. Es schmilzt schon bei der Temperatur des Bunsenbrenners gelb zusammen, ist hygroskopisch und zeigt im ultravioletten Licht zum Unterschied gegen das Ca-Salz keine Fluoreszenzerscheinung.

0,5225 g Substanz gaben	0,1721 g $\text{Li}_4\text{V}_2\text{O}_7$	
	14,85 cm ³ n/10- KMnO_4 (98920)	
0,2821 g „ „	0,2013 g CO_2 ; 0,0935 g H_2O	
0,5160 g „ „	0,1133 g Gewichtsverlust (80°, P_2O_5) nach 5 Tagen	
$\text{Li}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]5\text{H}_2\text{O}$:	Ber.	Gef.
	Li 3,7	Li 3,8
	V 13,6	V 13,9, 14,1
	C 19,2	C 19,5
	H 3,8	H 3,7
	4,5 H_2O 21,62	4,5 H_2O 21,96

¹⁾ Das von H. ROSE angegebene Verfahren wurde nachgeprüft von RADAU, Inaug.-Diss. Berlin 1888 und HOLVERSCHUIT, Inaug.-Diss. Berlin 1890.

²⁾ RAMMELSBERG, *Verh. d. Berl. Akad.* 1883, 7; DITTE, *Compt. rend.* 104, 1168.

Das Halbhydrat ist wie beim entsprechenden Calciumsalz von stahlblauer Farbe. In zwei Tagen zieht es an der Luft 0,1238 g gleich 24,0% H_2O an (Theorie für $5\text{H}_2\text{O}:24,0$), also noch $\frac{1}{2}$ Mol über das normale Pentahydrat, und nimmt lackartige Beschaffenheit an. Nach 44 Tagen verliert dieses 5,5-Hydrat wieder 0,0085 g, gleich 1,6% H_2O , also etwa 0,25 Mol H_2O gleich 1,2%.

Das Lithium-vanadylmalonat löst sich in großem Überschuß von Äthylalkohol unter geringer Zersetzung, besser aber in Methylalkohol. Auch hierbei tritt geringe Reduktion ein, jedoch weniger stark als im Äthylalkohol. Zur Gewinnung der vermuteten Additionsverbindung des Lithiumsalzes mit Methylalkohol wurden 1 g Pentahydrat in 7 cm^3 reinen Methylalkohols unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Nach einigen Stunden kristallisierten rein blaßblaue Kristalle aus, während das Pentahydrat violettstichig ist. Der Stoff ist mit etwas grünem Reduktionsprodukt verunreinigt, läßt sich aber durch Vermischen mit wenig Methylalkohol und Streichen auf Ton leicht davon befreien. Ausbeute nur etwa 25% der Theorie. Die Verbrennung beweist aber, daß der Stoff trotz der veränderten Farbe Pentahydrat geblieben ist.

0,2586 g Substanz gaben 0,1856 g CO_2 ; 0,0885 g H_2O

Ber.	Gef.
C 19,2	C 19,57
H 3,8	H 3,83

In Campher ist das Lithium-vanadyl-malonat nicht löslich.

Natrium-vanadyl-malonat-dihydrat.

Eine bis auf etwa 50 cm^3 eingedampfte Lösung von freier Vanadylmalonsäure aus 9,31 g Bariumsalz (und 3,5 g Malonsäure) wird mit 2 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3) versetzt und noch etwas weiter auf dem Wasserbade eingeeengt. Aus der erkalteten Lösung kristallisieren blaßblaue, violettstichige Kristalle aus, die dem Lithiumsalz zum Verwechseln ähnlich sind; ihre Farbe ist etwas bläulicher als die des $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]3\text{H}_2\text{O}$. Sie werden in etwas Wasser und Alkohol gewaschen. 2,8 g Ausbeute lufttrocken, das sind 42,5% der Theorie.

Beim vorsichtigen Erhitzen des Stoffes im Luftbade entsteht das in der Hitze gelbe Pyrovanadat $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, das erkaltet farblos ist. Dieses schmilzt bei höherer Temperatur hellgelb zusammen, wobei teilweise Zersetzung eintreten kann, und erstarrt zu einer glasigen Masse. Es ist hygroskopisch. Unter der Uviolampe zeigt es nur mattgelbe Fluorescenz.

Die Verbrennung macht keine Schwierigkeiten. Zur Bestimmung des Natriums und Vanadins nach ROSE wird das durch Verglühen erhaltene Pyrovanadat im Platintiegel in etwa 4 cm³ H₂O gelöst und durch einen kleinen Überschuß einer Mercuronitratlösung gefällt. Das durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig zusammengeflochte Mercurio-vanadat wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zu V₂O₅ verglüht. Im Filtrate wird das Natrium in üblicher Weise als Sulfat bestimmt.

0,2226 g Substanz gaben 0,0910 g Na₂SO₄ und 0,0576 g V₂O₅
 0,5224 g „ „ 16,45 cm³ n/10-KMnO₄ (95510)
 0,1681 g „ „ 0,1261 g CO₂; 0,0416 g H₂O
 0,3858 g „ „ 0,0233 g Gewichtsverlust (80°, P₂O₅) nach 10 Tagen

Na ₂ [VO(C ₃ H ₂ O ₄) ₂]2H ₂ O;	Ber.	Gef.
Na	13,0	Na 13,2
V	14,4	V 14,5, 14,5
C	20,4	C 20,5
H	2,3	H 2,8
1,25H ₂ O	6,38	1,25H ₂ O 6,04

Nach 45 Tagen (an der Luft) entspricht der Wasserverlust nur noch 0,0111 g gleich 2,88%, Theorie 0,5 H₂O gleich 2,55%. Die wasserärmeren Produkte sind von rein blauer Farbe.

Kalium-vanadyl-malonat-tetrahydrat.

Zur Darstellung des Kalium-vanadyl-salzes werden 5 g Barium-vanadylsalz wie üblich in 500 cm³ Wasser mit 0,2 g Malonsäure gelöst und dann mit einer siedenden Lösung von 1,75 g Kaliumsulfat in 30 cm³ Wasser gefällt. Die überschüssige Malonsäure wird mit 0,27 g Kaliumcarbonat entfernt. Aus der vorsichtig eingeeengten Lösung fallen schließlich 3,08 g blaue Kristalle von rhombischem Habitus, die zweimal mit wenig Wasser (nicht mit Alkohol) gewaschen werden. Zur Reindarstellung des Salzes wird umkristallisiert. 5,9 g Rohprodukt, in 5 cm³ Wasser gelöst, ergeben 3,55 g reinen Stoff, der in gleicher Weise gewaschen und scharf abgesaugt wird.

Durch Verglühen der Substanz wird das schon bekannte Pyrovanadat K₄V₂O₇ erhalten, das gelb zusammenschmilzt, ohne Zersetzung zu erleiden, und zu einer weißen, glasigen Masse erstarrt. Es zerfließt an der Luft. Im ultravioletten Lichte fluoresciert es strohgelb und hält bei der Elementaranalyse etwas Kohlenstoff zurück. (C-Wert 1,3% zu niedrig, im Schiffchen CO₂ nachweisbar.) Deshalb muß die Substanz zuvor mit reinem Vanadinpentoxyd überschichtet werden. Die Alkali-Vanadin-trennung wird ausgeführt, wie schon beim Natriumsalz beschrieben.

0,3864 g Substanz gaben	0,1718 g $K_4V_2O_7$,	0,1583 g K_2SO_4 und
	0,0852 g V_2O_5	
0,2224 g " "	0,1368 g CO_2 ;	0,0555 g H_2O
0,3482 g " "	0,0585 g Gewichtsverlust (80° , P_2O_5) nach	
	22 Stunden	
0,3008 g " "	(entwässert) 0,0509 g Gewichtszunahme	
	(an der Luft) in etwa 4 Wochen	
$K_2[VO(C_3H_2O_4)_2]4H_2O$:		
	Ber.	Gef.
	K 18,6	K 18,8, 18,4
	V 12,1	V 12,2, 12,4
	C 17,1	C 16,8
	H 2,9	H 2,8
	$4H_2O$ 17,1	$4H_2O$ 16,8, 16,9

Das rosa gefärbte Anhydrid hält sich einige Tage fast unverändert an der Luft, zieht aber dann das abgespaltene Wasser wieder an und wird blau.

Tabelle 2.

Salz Nr.	Darstellung usw.	Farbe	% V	% K	% C	% H	C:V	V:K
1.	10 g Ba-Salz + 3 g Malonsäure, I. Frakt. (6,5 g Rohpr.) umkrist. (1,8 g Ausbeute)	violett	9,5	14,4	22,7	2,6	10,1:1	1:2
	Theorie: $K_2[VO(C_3H_2O_4)_2]4H_2O \cdot C_3H_4O_4$.	—	9,7	14,9	20,6	3,0	9:1	1:2
2.	10 g Ba-Salz + 3 g Malonsäure, II. Frakt. (1 g Ausbeute)	tief- blau	10,0	15,1	20,1	2,5	8,5:1	1:2
3.	5 g Ba-Salz + 3 g Malons. Vio- lattes Rohprod. (1,5) umkr.: 1,1 g Ausbeute	blau	10,8	—	19,9	3,0	7,8:1	—
4.	3,9 g Tetrahydr. + 1 g Malons. (ber. Mengen) entspr. 4,6 g Ba-Salz + 1 g Malons. Ausb. 1,86 g . .	blau	11,2	17,1	18,8	2,8	7,1:1	1:2
5.	10 g Ba-Salz + 3 g Malonsäure. III. Frakt. m. Alkohol gef. (2,3) gibt rosa Anhydrid	blaß- blau	12,1	18,1	—	—	—	1:2
	Theorie: $K_2[VO(C_3H_2O_4)_2]4H_2O$	—	12,1	18,6	17,1	2,9	6:1	1:2

1.	0,3637 g Substanz gaben	0,1165 g K_2SO_4 und 0,0619 g V_2O_5
	0,2197 g " "	0,1826 g CO_2 und 0,0513 g H_2O
2.	0,3292 g " "	0,1113 g K_2SO_4 und 0,0589 g V_2O_5
	0,2032 g " "	0,1494 g CO_2 und 0,0462 g H_2O
3.	0,4771 g " "	10,3 cm ³ n/10-KMnO ₄ (99313)
	0,2639 g " "	0,1928 g CO_2 und 0,0698 g H_2O
4.	0,3739 g " "	0,1424 g K_2SO_4 und 0,0749 g V_2O_5
	0,2124 g " "	0,1466 g CO_2 und 0,0531 g H_2O
5.	0,4059 g " "	0,1640 g K_2SO_4 und 0,0878 g V_2O_5

Das Kalium-vanadyl-malonat neigt stark dazu, freie Malonsäure anzulagern. Nimmt man also seine Darstellung in Gegenwart von überschüssiger Malonsäure vor, ohne mit Alkohol auszuwaschen, so

werden Kristallfraktionen gewonnen, die mehr oder weniger Malonsäure enthalten, was deutlich aus den Analysen hervorgeht. Der Übersichtlichkeit wegen und um Platz zu sparen, sind die Versuchsergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt worden.

Mit der Anwendung steigender Malonsäuremengen steigt auch die Malonsäureaddition. Die V- und K-Werte nehmen ab, und die C-Werte nehmen entsprechend zu, also C:V wächst. Durch Umkristallisation des malonsäurereichsten Salzes 1 entsteht ein tiefblaues, malonsäureärmeres 2, dem ungefähr die Formel eines Tetrahydrates mit 1 Molekül Kristall-malonsäure zukommen könnte. Durch Fällung mit Alkohol wird diese angelagerte Malonsäure abgespalten, und es kristallisiert das blaßblaue Salz 5 als malonsäureärmstes Salz aus, das schon als einfaches Tetrahydrat angesprochen werden kann. Da sich die Farbe mit der Menge der Malonsäure von Blaßblau nach Violett ändert, ist es nicht ausgeschlossen, daß Salz 2 als selbständige Verbindung existiert, zumal auch ein analoges Rubidiums Salz erhalten wurde, das weiter unten beschrieben ist. Vielleicht können auch durch Übersättigung mit Malonsäure noch violette Salze mit zwei oder mehr Molekülen Kristallmalonsäure erhalten werden. Charakteristisch für alle diese Stoffe und das normale Tetrahydrat ist die Tatsache, daß beim Erhitzen mit absolutem Alkohol die gesamte angelagerte Malonsäure und nur etwa 3,5 Moleküle Kristallwasser abgespalten werden, so daß ein rosa gefärbtes Halbhydrat oder das Anhydrid entsteht. Beim Auswaschen mit absolutem Alkohol darf dieses nur schwach abgesaugt werden, da sonst ein kleiner Teil unter Wasseranziehung in blaues Tetrahydrat übergeht.

0,3645 g Substanz gaben 0,1530 g KCl; 0,0942 g V_2O_5
 0,2160 g „ „ 0,1580 g CO_2 ; 0,0221 g H_2O
 0,2278 „ „ 0,1671 g CO_2 ; 0,0245 g H_2O

$K_2[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 0,5 H_2O$:

Ber.	Gef.
K 21,8	K 21,5
V 14,2	V 14,5
C 20,1	C 20,0, 20,0
H 1,4	H 1,1, 1,2

Es ist nicht ausgeschlossen, daß das vorliegende Salz auch als Anhydrid anzusprechen ist, da die Entwässerung nur eine Abspaltung von etwa 0,4% H_2O ergab (0,3055 g Substanz 0,0012 g Gewichtsverlust — 80°, P_2O_5 — nach 2½ Tagen; in etwa 2 Tagen wurde an der Luft der dritte Teil des abgespaltenen Wassers wieder aufgenommen), während die Theorie 2,5% verlangt. Außerdem deuten auch die aus dem Pyrovanadat errechneten K- und V-Werte darauf hin:

0,3645 g Substanz gaben 0,1942 g $K_4V_2O_7$

	Gef.	Ber.
$K_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$:	K 22,4	K 22,5
	V 14,6	V 14,7
	—	C 20,6
	—	H 1,1

Das mit Alkohol entwässerte Salz zieht in einem mit Korkstopfen verschlossenen Präparatenglase sehr langsam aus der Luft Wasser an. Erst in etwa 4 Monaten wird das gesamte Kristallwasser an der Luft wieder aufgenommen.

Das bei 80° entwässerte Salz zieht viel schneller Wasser an, bei 0,3008 g Substanz: Gewichtszunahme 0,0509 g = 16,9%, berechnet $4H_2O = 17,2\%$. Die Reaktion der Wasseranlagerung ist exotherm, die Anhydridform also am energiereichsten.

Zur bequemen Darstellung des Kaliumsalzes empfiehlt es sich, nach dem oben Ausgeführten, zunächst durch Zusatz eines gewissen Überschusses von Malonsäure (auf 5 g Ba-Salz etwa 1 g Malonsäure) ein malonsäurehaltiges Kaliumsalz zu gewinnen und dieses durch Erwärmen mit absolutem Alkohol in Anhydrid zu verwandeln, welches, aus Wasser umkristallisiert, das Tetrahydrat ergibt.

Rubidium-vanadyl-malonat.

Das Rubidiumsalm kann mit Hilfe von Silber-vanadyl-malonat und Rubidiumchlorid, oder in bekannter Weise durch doppelseitige Umsetzung von Barium-vanadyl-malonat mit Rubidiumsulfat und Behandlung mit Alkohol dargestellt werden.

Die erste Darstellungsweise ist wegen der Schwerlöslichkeit und Zersetzlichkeit des Silbersalzes weniger zu empfehlen. Das Silbersalz löst sich nämlich nur in Gegenwart eines größeren Überschusses von Malonsäure, welche die Ausbeute stark herabdrückt. Außerdem muß mehrere Male mit malonsäurehaltiger Flüssigkeit ausgezogen werden. Man erhält dann wie beim Kaliumsalz Stoffe, die adsorbierte Malonsäure enthalten, möglicherweise in stöchiometrischen Verhältnissen gebunden; denn es wurde unter nicht mehr reproduzierbaren Bedingungen (da die Malonsäure nicht genau dosiert wurde) ein dem Kaliumsalze analoges, blaßblaues Rubidium-vanadyl-malonat erhalten, dessen Analysendaten gut auf ein Tetrahydrat mit einem Molekül Malonsäure passen.

	0,4741 g Substanz gaben 7,8 cm ³ n/10-KMnO ₄ (99313)	
	0,2932 g „ „ 0,1869 g CO ₂ ; 0,0660 g H ₂ O	
$Rb_2[VO(C_3H_2O_4)_2]4H_2O \cdot C_3H_4O_4$	Ber.	Gef.
	V 8,3	V 8,3
	C 17,5	C 17,4
	H 2,6	H 2,5

Da gerade reines Rubidiumhydroxyd zur Verfügung stand, wurde das Rubidium-vanadyl-malonat durch Umsetzung von 4,8 g Bariumvanadylsalz mit der berechneten Menge $n/2\text{-H}_2\text{SO}_4$ und Rubidiumhydroxyd (2 g) in Lösung gewonnen. Das Eindampfen der Lösung mußte nach Zusatz von etwa 0,5—1 g Malonsäure vorgenommen werden, da sonst Verluste infolge der beträchtlichen Zersetzung des Salzes eintreten. Das abgeschiedene blaue bis violette malonsäurehaltige Salz wird mit wenig Wasser gewaschen, da es leicht löslich ist, mit Alkohol schwach erwärmt, wobei es sich schnell (schneller als das K-Salz) schon in der Kälte rosa färbt, und mit Alkohol gut ausgewaschen. Der Stoff besteht aus seidig glänzenden, rosa gefärbten Stäbchen. Die Ausbeute betrug nur 1 g gleich 23,6% der Theorie.

Wenn die Darstellung des sekundären Rubidium-vanadyl-salzes durch doppelseitige Umsetzung von Barium-vanadylsalz mit Rb_2SO_4 vorgenommen wird, so ist darauf zu achten, daß das Rubidiumsulfat nicht bisulfathaltig ist, da sonst primäres Vanadyl-malonat oder auch Vanadyl-sulfat das sekundäre Vanadyl-malonat verunreinigt.

Das auf die schon beschriebene Weise vom Vanadin getrennte Rubidium wird nach BROWNING¹⁾ als Hydrosulfat RbHSO_4 bestimmt; und zwar ist zu bemerken, daß dieses bei der von BROWNING angegebenen Temperatur von 250—270° C noch nicht alle überschüssige Schwefelsäure abspaltet. Die Temperatur muß vielmehr bis auf etwa 340° C gesteigert werden. Die Verbrennungen werden wie beim Kaliumsalz ausgeführt.

0,1408 g	Substanz	gaben	0,0289 g	V_2O_5
0,5067 g	„	„	11,75 cm ³	$n/10\text{-KMnO}_4$ (99313)
0,2537 g	„	„	0,1467 g	CO_2 ; 0,0200 g H_2O

$\text{Rb}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$:	Ber.	Gef.
V	11,5	V 11,5, 11,6
C	16,3	C 15,8
H	0,9	H 0,9

Wird dieses Anhydrid in Wasser gelöst, ohne stärker zu erhitzen, so erhält man schließlich durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade die blauen Kristalle des Trihydrates, die an der Luft nach wenigen Tagen verwittern. Mitunter sind einzelne wasserfreie, also rosa gefärbte Kristalle auch beim Erhitzen der Lösung zu beobachten, besonders wenn sich Flüssigkeit an der Wandung der Porzellanschale emporzieht und dort in der Wärme auskristallisiert.

¹⁾ PH. E. BROWNING, *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 140.

0,3795 g Substanz gaben 0,2136 g $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_7$, 0,2807 g RbHSO_4 und
 0,0716 g V_2O_5
 0,2676 g „ „ 0,1402 g CO_2 ; 0,0480 g H_2O
 0,3381 g „ „ 0,0366 g Gewichtsverlust (80° , P_2O_5) nach
 6 Stunden

$\text{Rb}_4[\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2]3\text{H}_2\text{O}$	Ber.	Gef.
	Rb 34,5	Rb 34,6, 34,6
	V 10,3	V 10,3, 10,6
	C 14,5	C 14,3
	H 2,0	H 2,0
$3\text{H}_2\text{O}$	10,9	$3\text{H}_2\text{O}$ 10,8

Das beim Verglühen des Vanadylsalzes entstehende Rubidiumpyrovanadat, $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_7$, ist eine weiße Kristallmasse, die an der Luft allmählich zerfließt, aber langsamer als das Kaliumsalz. Es schmilzt erst bei höherer Temperatur hellgelb zusammen und verträgt Glühen über der Gebläseflamme. Im ultravioletten Licht fluoresciert es intensiv hellgelb und gibt ein kontinuierliches Spektrum.

0,2136 g Substanz gaben 0,2807 g RbHSO_4 und 0,0716 g V_2O_5	
$\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_7$:	Ber. Gef.
	Rb 61,5 Rb 61,5
	V 18,35 V 18,79

Cäsium-vanadyl-malonat.

2,619 g Barium-vanadyl-salz in 300 cm^3 malonsäurehaltigen Wassers (0,5 g Malonsäure) werden in üblicher Weise mit der berechneten Menge reinen Cäsiumsulfats umgesetzt, nach Filtration stark eingedampft und mit absolutem Alkohol gefällt. Ausbeute 2,8 g eines rosa gefärbten Salzes (entspricht 99,3% der Theorie). Das Rohprodukt wird in 4 cm^3 Wasser unter ganz schwachem Erwärmen auf einem nur warmen Wasserbade (um Zersetzung zu vermeiden) gelöst. Im Exsiccator kristallisieren etwa nach 1 Tage rosa gefärbte Nadeln aus, die mit etwas blauem, wasserhaltigem Stoffe vermischt sind. Sie werden mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 80° über P_2O_5 zur vollständigen Entwässerung erhitzt. 0,6 g Ausbeute. Eine zweite Fraktion betrug 0,58 g, insgesamt also eine Ausbeute von 41,9% der Theorie.

Liegt ein bisulfathaltiges Cäsiumsulfat vor, so muß nach Bestimmung des SO_4 -Gehaltes die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe der berechneten Menge Barium-malonat beseitigt werden. So wurde aus 3,8 g Cäsiumsulfat, das 2% SO_4 mehr enthielt als der Formel Cs_2SO_4 zukommt, durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade ein Cäsium-vanadyl-malonat erhalten, das sich während des Eindampfens in rosa gefärbten Kristallen an der Flüssigkeits-

oberfläche, besonders aber an der Wandung abschied. Auch aus der erkalteten blauen Lösung schied es sich in reichlicher Menge ab. Eine zweite Fraktion bestand aus rein blauen, wahrscheinlich malonsäurehaltigen Kristallen, die mit absolutem Alkohol in die rosa gefärbte übergingen. Gesamtausbeute 1,15 g.

Die Bestimmung des Cäsiums machte unerwartete Schwierigkeiten, obwohl seine Trennung vom Vanadin mittels Mercuronitrat unschwer gelingt. (Eine schwache Gelbfärbung des mit Schwefelsäure abgerauchten Cäsiumnitrats rührt nur von Spuren Vanadins her. Wurde nämlich beispielsweise zu KHSO_4 in der Hitze eine Spur V_2O_5 gegeben, so entstand gleichfalls ein schwachgelbes Produkt, das wahrscheinlich durch ein Alkali-sulfato-vanadanat verfärbt ist.) Die so aus dem Mercurio-vanadat erhaltenen Vanadinwerte stimmen gut auf die angenommene Formel, ebenso wie die Werte der Elementaranalyse und die aus dem Pyrovanadat in üblicher Weise für Cs und V errechneten. Raucht man aber das Cäsiumnitrat wie beim Rubidiumsalz mit Schwefelsäure ab, um einheitliches CsHSO_4 zu gewinnen, so reicht die von BROWNING angegebene Temperatur von $250\text{--}270^\circ\text{C}$ nicht zur Vertreibung der überschüssigen Schwefelsäure aus, besonders deshalb nicht, weil das Cäsium in noch höherem Maße als das Rubidium zur Bildung übersaurer Salze neigt. Selbst Temperaturen von 360° reichten nicht aus. Wurde dagegen im Luftbade höher erhitzt (Platintiegel etwa 1 cm über rotglühender Metallplatte), so entwich zuviel Schwefelsäure. Ein einheitliches Cs_2SO_4 oder $\text{Cs}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (wenn nur Abspaltung von H_2O aus dem RbHSO_4 angenommen wird) war aber auf diese Weise auch nicht zu gewinnen, selbst durch Glühen über freier Flamme nicht. Die Versuche, das Cäsium direkt als CsClO_4 (analog KClO_4) oder als Cs_2PtCl_6 (analog K_2PtCl_6) zu bestimmen, schlugen ebenfalls fehl, weil einerseits beim Abrauchen der Analysesubstanz selbst mit Überchlorsäure ein schwerlösliches, gelbes Cäsium-vanadan-malonat entstand, andererseits aber die Fällung des mit Überchlorsäure abgerauchten Cäsiumnitrats mittels Alkohol nicht quantitativ war. Es wurde so $1\text{--}1,5\%$ zu wenig Cäsium gefunden. Der beste Wert von $48,5\%$ für Cäsium, also um nur 1% zu niedrig, konnte folgendermaßen erzielt werden: etwa 0,17 g Substanz wurden im Wägegläschen unter Schütteln in 12 Tropfen kalten Wassers gelöst, mit knapp 2 cm^3 konzentrierter Überchlorsäure (spezifisches Gewicht etwa 1,125) sowie 10 cm^3 absolutem Alkohol gefällt und nach dem Erkalten das Cäsium-perchlorat ebenso wie das entsprechende Kaliumsalz zur Wägung gebracht.

0,0200 g Substanz	gaben	0,1374 g $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$;	0,0340 g V_2O_5
0,4044 g	„	0,2809 g $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$;	0,0725 g V_2O_5
0,2067 g	„	0,1440 g $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$;	0,1743 g CsClO_4 und
		0,0356 g V_2O_5	
0,1637 g	„	0,1374 g CsClO_4	
0,1698 g	„	0,1440 g CsClO_4	
0,3235 g	„	0,1589 g CO_2 ;	0,0234 g H_2O

$\text{Cs}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$:

Ber.

Gef.

Cs 49,5

Cs 49,1, 49,5, 49,7

48,2, 48,0, 48,5

V 9,5

V 9,4, 9,5, 9,5

9,5, 10,0, 9,7

C 13,4

C 13,4

H 0,8

H 0,8

Cäsium-vanadyl-malonat-trihydrat.

Zur Darstellung des kristallwasserhaltigen, blauen Cäsium-vanadylsalzes wird das Anhydrid in möglichst wenig Wasser bei Zimmertemperatur gelöst (nicht unter Erwärmen!) und die Lösung an der Luft in einer Glasschale mit rechtwinklig aufgebogenem Rand und flachem Boden zur Kristallisation sich selbst überlassen. Der Boden muß von der Flüssigkeit gerade bedeckt sein. Diese verdampft schließlich vollständig und läßt reine blaue Kristalle zurück, deren Wassergehalt sofort in üblicher Weise bestimmt wird. Nimmt man eine konische Porzellanschale, so zieht sich an der schrägen Wandung Flüssigkeit empor, kristallisiert dort zunächst blau aus und verwittert schnell zum rosa gefärbten Anhydrid.

0,6766 g Substanz gaben 0,0660 g Gewichtsverlust (77° , P_2O_5) nach 10 Stunden

$\text{Cs}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

Ber.

Gef.

$3\text{H}_2\text{O}$ 9,2

$3\text{H}_2\text{O}$ 9,7

Das Trihydrat ist selbst eingeschmolzen nicht lange haltbar. Wird eine Lösung des Cäsium-vanadylsalzes mit Alkohol gefällt, so entsteht anscheinend immer zuerst das unbeständige blaue Trihydrat, welches sich nach kurzer Zeit unter Wasserabgabe rosa färbt.

Das Cäsium-pyrovanadat $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$ besteht aus einer stark hygroskopischen, weißen Kristallmasse, die über der Bunsenbrennerflamme hellgelb zusammenschmilzt und etwas schwächer fluoresciert als das entsprechende Rubidiumsals.

0,1374 g Substanz gaben 0,0340 g V_2O_5
0,1440 g „ „ 0,0356 g V_2O_5

$\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$:

Ber.

Gef.

V 13,7

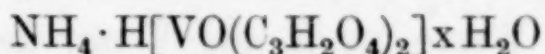
V 13,9, 13,9

Darstellung der Hydro-vanadyl-malonate.

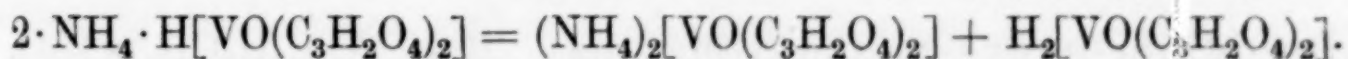
Natrium-hydro-vanadyl-malonat $\text{NaH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Wird zur Gewinnung eines sauren Salzes die wäßrige Lösung der freien Vanadyl-malonsäure mit der berechneten Menge Natriumcarbonat versetzt, so kristallisiert aus der eingeeengten Lösung nicht das gesuchte primäre, sondern nur sekundäre Salz $\text{Na}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus.

Ammonium-hydro-vanadyl-malonat



Eine Lösung von freier Vanadyl-malonsäure aus 2,9 g Bariumsalz wird mit 2,1 g Ammonium-vanadyl-malonat stark auf dem Wasserbade eingeeengt. Der so erhaltene blaue Lack kann nur durch absoluten Alkohol zur Kristallisation gebracht werden, nimmt aber unter Alkohol bald wieder lackartige Beschaffenheit an. Die hellblauen, winzigen Kristallnadelchen werden auch an der Luft lackartig, zeigen also ein vom sekundären Tetrahydrat und Trihydrat gänzlich verschiedenes Verhalten. Ihre unerfreulichen Eigenschaften verhinderten eine Analyse. Außerdem wäre Reinheit doch nicht zu erwarten gewesen. Nach wochenlangem Stehen an der Luft wird der Lack kristallinisch, aber unter Abscheidung von violetter Ammonium-vanadylsalz, wobei wahrscheinlich eine Trennung in die Bestandteile eintritt, und zwar in dem Sinne:

Kalium-hydro-vanadyl-malonat $\text{KH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

5 g Barium-vanadyl-malonat werden in malonsäurehaltigem Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Kaliumhydrosulfat (1,37 g) gefällt. Die filtrierte und stark eingedampfte Lösung erstarrt erst nach einigen Stunden zu einem Brei hellblauer, sehr feiner seidigglänzender Kristallnadelchen, die dreimal mit nur wenig Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt werden, da sie das Filter verstopfen und sich sehr schwer absaugen lassen. 1,5 g Ausbeute. 6 g Rohprodukt, aus heißem Wasser umkristallisiert, ergaben 3,1 g reineren Stoff (51,6% bezogen auf das Rohprodukt). Beim Umkristallisieren darf nicht bis zur lackartigen Beschaffenheit der Substanz eingeeengt werden, weil sie sich sonst zum Teil zersetzt. Der Stoff selbst ist von leuchtend hellblauer Farbe und neigt zur Bildung übersättigter Lösungen. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol verändert er sich

nicht, während das entsprechende sekundäre Salz bei gleicher Behandlung zum rosa gefärbten Anhydrid entwässert wird.

Bei der Analyse des Hydrosalzes stellte sich ein geringer Bariumgehalt heraus. Trotzdem wurden die K- und V-Werte auf übliche Weise ermittelt. Hierzu ist aber folgendes zu bemerken: Durch Verglühen des Stoffes entsteht eine gelbrote Schmelze. Die erstarrte Kristallmasse läßt jedoch hellere und am Boden des Tiegels dunklere Partien erkennen. (Zersetzung des Metavanadates in Pyrovanadat und Vanadinpentoxyd.) Die Übereinstimmung der aus dem Metavanadat errechneten Werte für K und V mit den direkt gefundenen ist keine ganz befriedigende, was der geringen Verunreinigung des Salzes zugeschrieben werden muß. Als wahrscheinliche Formel kommt dem Stoff vielleicht die eines Dihydrates zu:

0,3468 g Substanz gaben 0,1410 g $K_3V_3O_9$, 0,0836 g K_2SO_4 und 0,0953 g V_2O_5		
$KH[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$:	Ber.	Gef.
	K 11,3	K 11,5, 10,8
	V 14,7	V 15,0, 15,4

Auch eine Abänderung des Darstellungsverfahrens dieses Hydrovanadyl-malonates ergab kein reines bariumfreies Produkt. So wurde durch Vermischen von $K_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$ (9,59 g) mit der berechneten Menge Vanadyl-malonsäure (aus 13,7 g Barium-vanadylsalz) ein primäres Kalium-vanadyl-malonat erhalten (14,7 g Ausbeute), das auch umkristallisiert noch etwas Barium enthielt. 14 g Rohprodukt gaben aus 10 cm³ Wasser nach 5—6 Stdn. 9,7 g reineren Stoff.

Rubidium-hydro-vanadyl-malonat $RbH[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot xH_2O$.

Das saure Rubidium-vanadyl-malonat ließ sich trotz vieler Mühe auch nicht völlig rein darstellen. Es wurde nach den beiden, beim Kaliumsalz angewendeten Verfahren erhalten, nämlich durch Umsetzung von $RbHSO_4$ ($RbCl$ mit der nötigen Menge $n/2-H_2SO_4$ abgedampft) mit Barium-vanadyl-malonat, sowie durch Vermischen von $Rb_2[VO(C_3H_2O_4)_2]$ mit Vanadyl-malonsäure. 1,213 g $RbCl$ und 5 g Ba-Vanadylsalz ergaben 1,35 g seidigglänzende, sehr feine Kristallnadeln, die von leuchtend hellblauer Farbe sind. Da sie sich sehr leicht lösen, konnten sie nur mit wenig Wasser ausgewaschen werden (zuletzt mit verdünntem und absolutem Alkohol). Sie wiesen einen gewissen Gehalt an Ba-Vanadylsalz auf; deshalb deutet die Elementaranalyse und Entwässerung auch auf ein Rubidium-hydro-vanadyl-malonat hin mit der ungewöhnlich großen Zahl von 7—9 Molekülen

Kristallwasser. Wird dagegen das an zweiter Stelle erwähnte Darstellungsverfahren angewandt (aus 5,178 g $\text{Rb}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]$ und 5,84 g $\text{Ba}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 3,7 g saures Salz), so wird ein etwas reineres Reaktionsprodukt erhalten, dessen Rb- und V-Werte für ein Tetrahydrat sprechen. Dasselbe gilt auch von der zweiten Fraktion eines nach der ersten Methode erhaltenen und dann umkristallisierten Rohproduktes:

I. 0,4565 g Substanz gaben 0,1966 g $\text{Rb}_3\text{V}_3\text{O}_9$
 II. 0,4168 g „ „ 0,1807 g $\text{Rb}_3\text{V}_3\text{O}_9$

$\text{RbH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:	Ber.	Gef.	
	Rb 19,9	Rb I. 20,0	II. 20,1
	V 11,9	V I. 11,9	II. 12,0

Das geschmolzene Trimeta-vanadat erstarrt zu einer glasigen, dunkelbraunen Masse, wahrscheinlich einer festen Lösung von V_2O_5 in $\text{Rb}_4\text{V}_2\text{O}_7$.

Beim Umkristallisieren des schon erwähnten Hydrovanadylsalzrohproduktes wird von 4,1 g aus 8 cm³ Wasser eine erste Kristallfraktion erhalten, die aus drei verschiedenen Kristallgattungen besteht, aus feinen Nadeln, blaßblauen Stäbchen und Würfeln (oder Rhomben). Es ist nicht ausgeschlossen, daß der einen dieser Kristallarten die Formel eines Rubidium-divanadyl-malonates zukommt, wie im allgemeinen Teile näher ausgeführt.

Caesium-hydro-vanadyl-malonat, $\text{CsH}[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Aus berechneten Mengen Cäsium-vanadyl-malonat und freier Vanadyl-malonsäure wird nach starkem Einengen der Gesamtlösung auf dem Wasserbade nur durch Fällung mit absolutem Alkohol ein hellblauer Stoff erhalten, der zunächst in alkoholfuchtem Zustande an der Luft noch lackartig wird. Wird er aber mit Alkohol umgefällt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, so erweist er sich als luftbeständig. Ausbeute aus 1 g sekundärem Salz 1 g primäres. Obwohl die Nachprüfung einen geringen Bariumgehalt ergab, wurde die Substanz zur Analyse wie üblich verglüht und entwässert.

0,2898 g Substanz gaben	0,1739 g CsVO_3
0,3005 g „ „	0,0209 g Gewichtsverlust (80°, P_2O_5) nach 24 Stunden
V 13,2	Cs 34,4 H_2O 7,1

Das abgespaltene Kristallwasser wird in 9 Tagen aus der Luft quantitativ wieder aufgenommen. Während der Gewichtsverlust auf einen Gehalt von etwa 1,5 Mol H_2O hindeutet, sprechen die aus dem

Metavanadat für V und Cs berechneten Werte für ein Anhydrid. Vielleicht ist der Stoff auch alkoholhaltig.

Das Caesium-metavanadat schmilzt über dem Bunsenbrenner hellgelb zusammen, ohne sich zu zersetzen, und erstarrt zu einer schwachgelblichen Kristallmasse.

Darstellungsversuche anderer Vanadyl-malonate Methylaminsalz.

Aus berechneten Mengen Methylamin-chlorhydrat und Ammonium-vanadyl-malonat wird kein Methylamin-vanadyl-malonat erhalten, weil dieses wahrscheinlich zu leicht löslich ist, sondern das unveränderte Ammonium-vanadylsalz in großen blauvioletten Kristallen (neben farblosen Nadelchen).

0,1029 g Substanz gaben 0,0256 g V_2O_5		
$(NH_4)_2[VO(C_3H_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$:	Ber.	Gef.
	V 14,1	V 13,9

Benzidinsalz.

Benzidin-monochlorhydrat und Ammonium-vanadylsalz in berechneten Mengen ergeben kein Benzidin-vanadyl-malonat, sondern farbloses Salz (vielleicht Benzidin-malonat).

Tetramethylammoniumsalz.

Auch das Tetrabase-chlorhydrat gibt mit Ammonium-vanadylsalz keinen entsprechenden Komplex.

Kupfersalz.

Zur Darstellung des Kupfer-vanadyl-malonates wurden 5 g Ammonium-vanadylsalz in 10 cm³ Wasser mit 3,5 g Kupfervitriol in 20 cm³ Wasser zur Reaktion gebracht. Aus der Lösung, die allmählich von Blau nach Grün umschlägt, kristallisieren schließlich hellblaue, in Wasser leicht lösliche, würfelförmige Kristalle aus (0,68 g), die aus 8 cm³ Wasser umkristallisiert werden (0,4—0,5 g Ausbeute). Sie erweisen sich als vanadinfrei, aber malonsäurehaltig, also als Kupfer-malonat.

0,1969 g Substanz gaben 0,0522 g Cu		
0,2038 g „ „	0,0467 g Gewichtsverlust (110°, P_2O_5) nach 8 Tagen	
0,2038 g „ „	0,0295 g Gewichtszunahme (an der Luft) in 25 Tagen	
$CuC_3H_2O_4 \cdot 4H_2O$	Ber.	Gef.
	Cu 26,7	Cu 26,5
	3 H_2O 22,7	3 H_2O 22,9
	2 H_2O 15,16	2 H_2O 14,48

Quecksilbersalze.

Durch Fällung des Ammonium-vanadylsalzes mit einer Lösung von Mercuronitrat wird zwar ein blaues Salz des einwertigen Quecksilbers erhalten, dem wahrscheinlich die Formel eines Mercurovanadyl-malonates $\text{Hg}_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ zukommt, dieses zersetzt sich aber in kurzer Zeit schon unter der Mutterlauge unter Abscheidung von Quecksilber.

Salze des zweiwertigen Quecksilbers geben mit Ammoniumvanadyl-malonat keine Fällung von Vanadylsalz.

Salze der seltenen Erden.

Werden lösliche Lanthansalze, wie Chlorid oder Nitrat, mit Ammoniumvanadyl-malonat in berechneten Mengen umgesetzt, so scheiden sich schließlich beim Eindampfen sehr feine, blaßblaue Kristalle ab (anscheinend Nadelchen), die in kaltem und heißem Wasser so gut wie unlöslich sind, auch in malonsäurehaltigem.

1. Salz aus dem Chlorid:

0,2495 g Substanz gaben 2,8 ccm n/10-KMnO₄ (95510)
 0,2027 g " " 0,0980 g CO₂ und 0,0655 g H₂O
 Gef. V 5,2 C 13,2 H 3,6 C:V = 10,86:1

2. Salz aus dem Nitrat:

0,3287 g Substanz gaben 2,85 ccm n/10-KMnO₄ (95510)
 0,2060 g " " 0,1031 g CO₂ und 0,0605 g H₂O
 Gef. V 4,0 C 13,7 H 3,3 C:V = 14,51:1

Aus den zu hohen Werten des Verhältnisses C:V, das theoretisch 6:1 sein sollte, geht hervor, daß dem blauen Lanthan-vanadyl-malonat in wechselnden Mengen wahrscheinlich Lanthan-malonat beigemischt ist.

Andere Salze der seltenen Erden, z. B. des Neodyms und Cers, also Salze schwächerer Basen, geben mit Ammoniumvanadyl-malonat nur weiße Fällungen der entsprechenden Malonate. Ebenso gibt das den Erden nahestehende Thorium nur Malonat.

Zinnsalz.

Versuche zur Darstellung des Stanno-vanadyl-malonates waren erfolglos, da nur bräunliche Produkte ausfielen, die noch dazu kolloidal durchs Filter liefen.

Vanadylsalze schwächerer Kationen.

Reagenzglasversuche zur Darstellung von schwer löslichen Vanadyl-malonaten schwächer basischer Metalle hatten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. So gaben Salze des Be, Mg, Zn, Cd, Al, Bi, Mn, Fe, Co, Ni nicht die gesuchten Vanadylverbindungen. Es

ist aber nicht ausgeschlossen, daß eine oder die andere Verbindung auf anderem Wege, etwa über die freie Vanadyl-malonsäure oder die „Vanadite“, doch noch zu erhalten ist.

Darstellung von Trimalonato-vanadiaten. $\text{Me}_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]$.

Werden Vanadyl-malonatlösungen kathodisch reduziert (mit Diaphragma), so erhält man grüne Lösungen, aus denen durch Alkohol smaragdgrüne Verbindungen gewonnen werden können, die den schon bekannten Vanadi-trioxalatokomplexen $\text{Me}_3[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ analog sind. Zur Darstellung dieser Salze in größeren Mengen eignen sich besser die entsprechenden Vanadate.

Kalium-trimalonato-vanadiat. $\text{K}_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

11,7 g Ammonium-metavanadat werden mit 20,7 g Kaliumcarbonat innig verrieben und in einer geräumigen Platinschale so lange erhitzt, bis sämtliches Ammoniak entwichen ist. Nach Zugabe von 50 cm³ Wasser und 34 g Malonsäure wird mit Tondiaphragma, das eine verdünnte Malonsäurelösung enthält, sofort mit 14 Volt Spannung elektrolysiert. Als Kathode dient die Platinschale, als Anode ein Platindraht. Unter starker Gasentwicklung schlägt die Farbe der Lösung von gelb (V^{v}) nach grün ($\text{V}^{\text{v}} + \text{V}^{\text{iv}}$), blau (V^{iv}) und grün (V^{iii}) um. Wenn die 4 wertige Oxydationsstufe erreicht ist, was schon nach kurzer Zeit erfolgt, so wird die Spannung auf 20 Volt erhöht. Im Anodenraum scheidet sich V_2O_5 ab. Der Endpunkt der Reduktion wird durch Tüpfelproben festgestellt; absoluter Alkohol muß nämlich einen smaragdgrünen, kristallinisch erstarrenden Lack ausfällen. Eine sehr störende Nebenerscheinung ist das dauernde Hineindiffundieren der Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum, so daß sich Malonsäure im Katholyten anreichert. Diese wiederum scheint die Kristallisationsfähigkeit der Lösung stark herabzudrücken. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade tritt anscheinend keine Oxydation ein, nur in verdünnter Lösung. Die in der Hitze abgeschiedenen Kristalle lösen sich beim Erkalten wieder auf. Die Löslichkeit sinkt also beim Erwärmen. Durch wiederholtes Verreiben der lackartigen Flüssigkeit werden schließlich smaragdgrüne Kristalle erhalten (in einer Ausbeute von 30,3 g), die sich als unrein erweisen.

Ammonium-trimalonato-vanadiat. $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Da das Ammonium-metavanadat bei der Elektrolyse mit Malonsäure schwer in Lösung geht, muß vom Vanadylsalz ausgegangen

werden. 15 g $(\text{NH}_4)_2[\text{VO}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit 5 g Malonsäure und 2 g reinem Ammoniumcarbonat werden in 15 cm³ Wasser gelöst und etwa 2 Stunden bei 10—12 Volt elektrolysiert. Der Anodenraum enthielt 0,5 g Malonsäure in etwas Wasser. Aus der eingedampften Lösung werden mit absolutem Alkohol wie beim Kaliumsalz smaragdgrüne Kristalle erhalten, die wieder in kaltem Wasser löslicher zu sein scheinen als in heißem (11,2 g Rohprodukt). Zur Umkristallisation werden diese in 7 cm³ Wasser gelöst, wobei anscheinend keine Zersetzung eintritt, und einen Tag über Calciumchlorid belassen. Es entsteht ein zäher Kristallbrei, der sich sehr schwer absaugen läßt. Er wird zuletzt mit gewöhnlichem Alkohol verrieben und an der Luft getrocknet. 2,6 g Ausbeute. Die Kristalle sind smaragdgrün und von rhombischem Querschnitt (manche erscheinen fast hexagonal). In einer bestimmten Richtung sehen sie blaugrün aus, eine Beobachtung, die auch an dem analogen Oxalatosalz gemacht wurde. Deshalb ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß es sich in der Hauptsache um das Salz $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ handelt, wenn auch durch Analysen seine Unreinheit festgestellt ist. Die Ausfällung mit Alkohol ist eben zur Reindarstellung dieser Stoffe nicht geeignet, und aus wäßriger Lösung konnten sie aus den angeführten Gründen kaum erhalten werden.

Die Darstellung des Lithiumsalzes $\text{Li}_3[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ scheiterte an seiner zu großen Löslichkeit, die durch die überschüssige Malonsäure wahrscheinlich noch heraufgesetzt wird. Mit absolutem Alkohol konnte auf keine Weise eine Fällung erzielt werden.

Darstellungsversuche von Vanadan-malonatokomplexen, $\text{Me}_3[\text{VO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Durch Eindampfen der grünen, bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen des Barium-vanadyl-malonats auf dem Wasserbade wird schließlich eine gelbe Lösung erhalten, aus der zuerst unverändertes Barium-vanadylsalz auskristallisiert, zuletzt ein gelber, leicht löslicher Stoff in langen Nadeln, der Barium, 5wertiges Vanadin und Malonsäure enthält. An der Luft ist also Oxydation des Vanadylsalzes zum Vanadansalz eingetreten. Da das Verbrennungsprodukt dieses in nur geringer Ausbeute erhaltenen Stoffes dieselben Eigenschaften zeigte wie Bariumpyrovanadat, $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7$, so ist anzunehmen, daß dieses gelbe Salz Barium und Vanadin im Verhältnis 1:1 enthält; d. h. es liegt vermutlich ein den Vanadan-dioxalatokomplexen

$\text{Me}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ analoges saures Bariumsalz $\text{BaH}[\text{VO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ vor. Versucht man, durch Behandeln einer konzentrierteren Lösung von Barium-vanadyl-malonat mit Perhydrol das entsprechende Vanadansalz in größerer Ausbeute zu erhalten, so kristallisieren neben unverändertem Vanadyl- und gelbem Vanadansalz noch rote Kristalle aus, denen wahrscheinlich die Formel eines sauren Barium-vanadats¹⁾ zukommt.

Wird zur Darstellung eines Ammonium-vanadan-malonats $(\text{NH}_4)_3[\text{VO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ammonium-vanadyl-malonat mit den berechneten Mengen Ammoniumcarbonat (3,6 g mit 0,5 g in 5 cm³ H₂O) und einigen Tropfen Perhydrol schwach erwärmt und nach Zusatz von noch etwas Perhydrol wenig auf dem Wasserbade eingedampft, so tritt Abscheidung von V₂O₂ ein und aus der filtrierten Lösung wird mit dem gleichen Volumen Alkohol ein gelber, kristallisierter Stoff gefällt, der malonsäurefrei ist. Bringt man zu demselben Zwecke Ammonium-hydro-malonat mit der berechneten Menge Ammonium-metavanadat in Reaktion, so wird selbst nach Zugabe von Perhydrol keine vollständige Umsetzung erzielt. Reichliche V₂O₅-Abscheidung tritt auch hierbei ein und noch dazu Reduktion, weil immer Hydro-malonat im Überschuß vorhanden ist. Durch Alkohol werden nur malonsäurefreie Produkte abgeschieden.

Wenn auf Grund dieser wenigen Versuche, die eigentlich nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehören, auch keine wohldefinierten Vanadan-dimalonatokomplexe dargestellt werden konnten, so scheint dennoch kein Zweifel zu bestehen, daß solche Verbindungen existieren. Die Darstellung der Alkalisalze wird wahrscheinlich dann gelingen, wenn auf geeignete Weise eine vorzeitige Reduktion infolge der Einwirkung der Malonsäure und eine Abspaltung von Malonsäure unter Bildung von normalem Vanadat vermieden werden.

Zu Dank verpflichtet bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Japanausschuß) für bereitgestellte Mittel und den Herren Professoren JULIUS MEYER und WALTER HERZ für das tätige Interesse, welches sie der Arbeit entgegenbrachten.

¹⁾ BERZELIUS, Pogg. Ann. 22. 1; F. EPHRAIM u. G. BECK, *Helv. chim. Acta* 9. 38.

Breslau, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1927.

Über die Säurezerlegung des Eisencarbides.

Von RUDOLF SCHENCK und ROBERT STENKHOFF.

Mit 2 Figuren im Text.

Vor etwa 4 Jahren berichteten¹⁾ R. SCHENCK, J. GIESEN und FR. WALTER über ihre Beobachtungen bei der Zerlegung metallographisch definierter Eisen- und Mangancarbidlegierungen durch Säuren. Sie konnten feststellen, daß als Zersetzungsprodukt von gesättigten Kohlenwasserstoffen Methan und Äthan, von ungesättigten Äthylen und seine Homologen auftraten. Manganfreie und manganhaltige Legierungen unterschieden sich durch das Verhältnis von Propylen, Butylen und den höheren Homologen untereinander und zu dem gebildeten Methan.

Dagegen ist bei den manganfreien Carbidlegierungen der Kohlenstoffgehalt und die Form der Gefügebestandteile ohne Bedeutung; es erwies sich als gleichgültig, ob das Eisencarbid als freier Zementit Fe_3C oder in fester Lösung mit Eisen als Austenit oder Martensit vorliegt.

Zu ihrer Überraschung stießen sie auf die Tatsache, daß ein sehr großer Teil des Carbidkohlenstoffes bei der Säurezerlegung in elementaren Kohlenstoff überging, trotzdem die Legierungen bei der metallographischen Untersuchung keinerlei Graphit oder Temperkohle erkennen ließen, galt doch bei Analytikern und Metallurgen als feststehender Satz, daß das Auftreten filtrierbaren elementaren Kohlenstoffes bei der Auflösung zementierten Eisens in nichtoxydierenden Säuren nur dann zu erwarten sei, wenn der Kohlenstoff in der Legierung als Gefügebestandteil, sei es als Graphit, sei es als Temperkohle, vorliegt.

Dieses Dogma ist auch der Grund gewesen, wenn in den älteren Arbeiten R. SCHENCK's und seiner Schüler über die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen die durch Absorption des Kohlenoxydes erhaltenen Präparate nicht als carbidhaltig, sondern als Gemische, in denen elementarer Kohlenstoff enthalten ist, angesprochen worden

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 127 (1923), 101.

sind, sobald sie, was unter den gewählten Versuchsbedingungen fast stets der Fall war, bei der Behandlung mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure einen filtrierbaren Rückstand von elementarem Kohlenstoff zeigten. Gerade vorsichtiges und sparsames Arbeiten mit Säuren, Vermeiden von Säureüberschüssen begünstigt den Übergang des Carbidkohlenstoffes in elementaren und drängt die Bildung von Kohlenwasserstoffen zurück.

Die Ergebnisse der Arbeiten von SCHENCK, GIESEN und WALTER gaben den Anlaß, sich mit der Frage nach den Bedingungen, welche den Übergang des Carbides bei der Behandlung mit Säuren in Kohlenwasserstoffe begünstigen oder ihn hintanhaltend, etwas näher zu beschäftigen; einige Vorversuche hatten bereits zu der Erkenntnis geführt, daß das Vorhandensein von Ferrosalzen in der Zersetzungssäure die Kohlenwasserstoffbildung erschwert und den Übergang des Carbidkohlenstoffes in elementaren erleichtert.

Es erwies sich aber als notwendig, noch weitere systematische Versuche über die Abhängigkeit der Bildung elementaren Kohlenstoffes aus Carbid von der Konzentration der Ferroionen, die man der Säure beifügt, anzustellen und als erwünscht, diese Untersuchungen mit reinem Cementit, dem wohldefinierten Eisencarbid Fe_3C , durchzuführen. Der Cementit enthält den Carbidkohlenstoff in der höchsten Konzentration und ist frei von dem übermäßigen Eisenballast, etwa der Stähle, auch hat man es mit nur einem einzigen Gefügebestandteil, der in Reaktion gebracht wird, zu tun.

Die Cementitdarstellung.

Freilich waren für eine umfangreiche Arbeit recht beträchtliche Mengen von reinem Cementit erforderlich, dessen Herstellung in größerem Ausmaß keine ganz einfache Sache ist. In einem Hochschullaboratorium ist sie kaum durchführbar, da ihm die Einrichtungen zur Herstellung und zur thermischen Behandlung, sowie zur Verspannung größerer Eisenblöcke fehlen. Deshalb sind wir den Vereinigten Stahlwerken A. G. bzw. der Chemischen Versuchsanstalt der Dortmunder Union und ihrem Leiter, Herrn Dr. Ing. SCHULZ, zu besonderem Danke verpflichtet, daß sie die Herstellung des benötigten Cementitmaterials und sogar die Durchführung der Messungen unter Zurverfügungstellung sämtlicher Geräte und Chemikalien in der Versuchsanstalt Dortmund gestatteten.

Das Verfahren zur Herstellung des Cementits ist im wesentlichen das vor langen Jahren von MYLIUS¹⁾, FOERSTER und SCHÖNE angegebene. Inzwischen hat man auch gelernt, die thermische Behandlung von Eisenkohlenstofflegierungen so zu gestalten, daß der gebundene Kohlenstoff quantitativ in eine von kalten verdünnten Säuren nicht beeinflussbare Form des Cementits überführt wird. Diese Frage hat ein erhebliches analytisches Interesse, nachdem das Dogma von der glatten Überführbarkeit des Carbidkohlenstoffes bei der Behandlung der Eisenkohlenstofflegierungen mit warmer Säure in Kohlenwasserstoffe durch die oben mitgeteilten Beobachtungen erschüttert ist.

Die sehr verdienstvolle Untersuchung über die thermische Behandlung, welche dem Kohlenstoffstahl zuteil werden muß, damit sein Kohlenstoffgehalt quantitativ in die Form von Cementit überführt und in ihr isoliert werden kann, ist von E. MAURER²⁾ und F. HARTMANN durchgeführt worden. Sie fanden, daß eine quantitative Überführung des Stahlkohlenstoffes in isolierbaren Cementit nur möglich ist, wenn man in dem Stahl durch Glühen das Gefüge des grobkörnigen Perlites erzeugt. Glüht man nur solange, daß er fein lamellares Perlitgefüge zeigt, wird der Cementit durch die Behandlung mit Säuren auch in der Kälte angegriffen und kann nicht oder nur unvollständig isoliert werden. Die beiden Autoren haben die Methode und die Apparatur zur quantitativen Bestimmung des Eisencarbids im gewöhnlichen Kohlenstoffstahl ausgebildet und von ihrer Arbeit hat auch für die präparative Darstellung des Cementites Nutzen gezogen werden können.

Als Ausgangsmaterial diente eine reine Eisenkohlenstofflegierung mit 1,3% Kohlenstoff, welche durch Zusammenschmelzen von Elektrolyteisen mit Holzkohle erhalten worden war. Die eben erstarrte, 1100° warme Schmelze wurde zunächst in Wasser von 0° abgeschreckt und darauf 24 Stunden lang auf einer Temperatur von 700° gehalten. Diese Behandlung bedingt ein Zusammenballen der feinsten Perlitkörnchen infolge der Rekristallisationserscheinungen des gleichzeitig anwesenden Ferrites. Am Schluß der Behandlung bestand das Gefüge nur aus körnigem Perlit. Ein nur kurzes Anlassen der abgeschreckten Schmelze auf 700° genügt nicht, um den

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 38—58.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 79; Dissertation F. HARTMANN, Münster i. W.

Cementit genügend widerstandsfähig gegen die Lösungssäure, welche zur Entfernung des Ferrites dient, zu machen.

Nach möglichst feiner Verspannung wurde die Legierung den Lösegefäßen zugeführt. Als solche dienten Erlenmeyerkolben von 600 ccm Inhalt, die durch Gummistopfen mit vier Bohrungen verschlossen sind. Die eine nimmt den Tropftrichter für die Lösungssäure auf, die zweite einen Saugheber, mit dessen Hilfe die Flüssigkeit aus dem Kolben entfernt werden kann; der eine Heberschenkel reicht fast bis zum Boden des Kolbens, der äußere längere trägt am unteren Ende einen Hahn. Die dritte und vierte Bohrung dienen zur Aufnahme von Gaszu- und -ableitungsrohr; diese sind notwendig, da die Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre und in Abwesenheit von Luftsauerstoff vorgenommen werden muß.

Jedes Lösungsgefäß wird mit 50—60 g Spänen beschickt, dann wird die Luft durch Kohlensäure verdrängt und aus dem Tropftrichter Schwefelsäure, 500 cm³ vom spez. Gewicht 1,07—1,10 hinzugegeben, welche durch Auskochen von gelöstem Sauerstoff befreit worden ist. Unter Wasserstoffentwicklung wird der Ferrit, das reine Eisenmetall, aus der Legierung herausgelöst, der Cementit bleibt unberührt und findet sich nach 24 Stunden Einwirkung — die Säure ist dann meistens verbraucht — als feiner Niederschlag am Boden des Gefäßes vor. Sind noch ungelöste Späne vorhanden, hebert man die Ferrosulfatlösung ab und gibt neue Schwefelsäure zu. Man erneuert von Zeit zu Zeit die Säure, bis Spanteilchen nicht mehr zu erkennen sind und neue Säure keine Wasserstoffentwicklung mehr auslöst.

Nach Beendigung des Lösungsvorganges wird der Rückstand mit je 300 cm³ ausgekochtem und mit Kohlensäure gesättigtem Wasser viermal, dann zweimal mit je 200 cm³ Alkohol und zweimal mit derselben Menge frischdestillierten Äthers (um flüssige Kohlenwasserstoffe, welche dem Carbid anhaften könnten, zu entfernen), ausgewaschen. Schließlich folgt eine nochmalige Waschung mit 200 cm³ Alkohol. Dann wird der Stopfen entfernt und unter Einleiten von Kohlensäure der Kolbeninhalt auf dem kochenden Wasserbade von den Alkoholresten befreit und vollends getrocknet.

Solcher Lösungskolben werden eine ganze Reihe hintereinandergeschaltet und an den gleichen Kohlensäureentwicklungsapparat angeschlossen. Es ist notwendig, daß während des Lösungsvorganges ein schwacher Kohlensäurestrom die Apparatur passiert, damit nicht irgendwo Luft eindringen kann.

Mit Glasstab und Pinsel läßt sich das Cementitpulver leicht aus dem Kolben entfernen. Die Präparate wurden nach nochmaligem Trocknen im erwärmten Vacuumexsiccator in Glasröhrchen gebracht, die zugeschmolzen wurden. So aufbewahrt sind sie unbeschränkt haltbar.

Die Analyse ergab

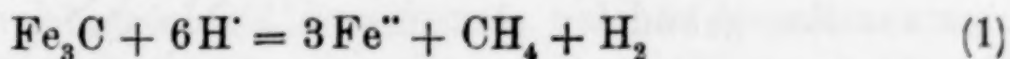
C	6,69 %,
Fe	93,25 %,
Si	0,04 %,
SO ₄	0,08 %.

Es handelt sich also um einen sehr reinen Cementit. Der kleine Siliciumgehalt stammt aus dem Elektrolyteisen, das nicht siliciumfrei erhalten werden kann. Ein kleiner Schwefelsäurerest haftet hartnäckig dem Cementitpulver an. Für die weitere Verwendbarkeit ist er belanglos.

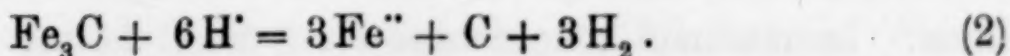
Der so hergestellte Cementit, von dem uns eine ansehnliche Menge zu Gebote stand, hat sich nun nicht nur für die Klärung des Problems, mit dem vorliegende Abhandlung zu tun hat, als wertvoll erwiesen, sondern er stellt auch ein sehr bedeutungsvolles Material dar, mit dessen Hilfe gewisse schwer angreifbare Fragen der chemischen Metallurgie des Eisens mit verhältnismäßiger Leichtigkeit haben entschieden werden können. Das feine Carbidpulver ist nämlich bei höheren Temperaturen gut reaktionsfähig und gestattet die Bestimmung aller der Eisengleichgewichte, an denen der Cementit beteiligt ist. Über die Ergebnisse der mit ihm angestellten Messungen werden wir in der allernächsten Zeit berichten.

Die Versuche.

Während bei Zimmertemperatur das Eisencarbid Fe_3C gegen verdünnte Säuren so beständig ist, daß es beim Auflösen des körnigen Perlites als Pulver zurückbleibt, verliert es bei höherer Temperatur seine chemische Widerstandsfähigkeit. Bei 60° wird es zersetzt und je nach der Zusammensetzung der einwirkenden sauren Flüssigkeit vollziehen sich die beiden Reaktionen:



oder



An Stelle des Methans in Gleichung (1) können auch andere gasförmige, ja auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe auftreten, wie die oben zitierte Arbeit von SCHENCK, GIESEN und WALTER

gezeigt hat. Wir wollen für unsere Formulierung das Methan lediglich als Paradigma eines Kohlenwasserstoffes benutzen, wir wissen, daß neben und mit ihm auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe auftreten.

Aus den beiden Gleichungen lassen sich als Variable, welche in der Säurelösung auftreten und den Reaktionsverlauf beeinflussen können, die Konzentrationen der Wasserstoff- und der Ferroionen ablesen. Es war unsere Aufgabe, zu untersuchen, in welcher Weise der Übergang des Carbidkohlenstoffes in elementaren von den beiden Ionenkonzentrationen abhängt.

Zu diesem Zwecke haben wir die Säuren variiert und ihnen außerdem gleichionige Ferrosalze in steigenden Mengen zugesetzt. Als Säuren verwendeten wir außer Schwefelsäure verschiedener Normalität (0,033, 0,33 und 5fach normal) die starke einbasische Benzolsulfosäure (normal und 0,5-normal) und als mittelstarke Säure die Essigsäure (normal und 3fach normal), deren Wasserstoffionenkonzentration durch die Acetationen des Ferroacetates sehr stark heruntergedrückt werden kann.

Als Auflösungstemperatur wurde bei den mehr als 60 Einzelversuchen die Temperatur von 60° gewählt, bei der die Umsetzung langsam, aber, wie besondere Vorversuche gezeigt hatten, vollständig zu Ende geführt werden konnte. Allerdings dauerten die Versuche etwa drei Wochen. Es wurden zu jedem Versuch 0,2 g Eisencarbid verwendet, die in 600 cm³ Säure bzw. Säure + Ferrosalz eingetragen wurden. Die Carbidmenge mußte so klein gehalten werden, um nicht durch die vom Eisencarbid selbst erzeugten Ferroionen einen Einfluß auf die Umsetzung aufkommen zu lassen. 0,2 g Fe₃C liefern 0,1867 g Ferroionen, das sind 0,0033 Grammatome, welche in 600 cm³ gelöst eine 0,0055 atomnormale Lösung ergeben. Sorgt man durch energisches Rühren der Lösung für sofortige Entfernung der frischgebildeten Ferroionen von dem Bodenkörper, so werden die Eigenferroionen keinen wesentlichen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion gewinnen können.

Andererseits ist die Carbidmenge für eine exakte Bestimmung des aus ihm gebildeten elementaren Kohlenstoffes, selbst wenn nur Bruchteile des Carbides elementaren Kohlenstoff liefern, nicht zu klein. In maximo können aus 0,2 g Fe₃C 13 mg Kohlenstoff entstehen, welche bei der Verbrennung 47,7 mg Kohlendioxyd entsprechend 24 cm³ bei 15° und Atmosphärendruck liefern. Die Kohlenstoffbestimmungen sind sämtlich mit den feinausgebildeten

Kohlenstoffbestimmungsmethoden der Eisenindustrie, teils gravimetrisch teils volumetrisch, durchgeführt worden.

Die Versuche selbst wurden gemäß der folgenden Beschreibung angesetzt. In einem großen, mit Thermoregulator und Rührwerk versehenen, auf 60° gehaltenen Thermostaten werden sechs Literkolben gestellt, welche mit je 600 cm³ der zu verwendenden Lösungssäure beschickt sind. In fünf der Kolben wird nach der Säure das entsprechende Ferrosalz im festen Zustande eingetragen und gelöst. Die Salzmengen in den einzelnen Kolben unterscheiden sich um je 20 g; sie enthalten also 20, 40, 60, 80, 100 g Salz; für die höheren Konzentrationen, soweit die Salzlöslichkeit solche zuließ, wurden besondere Versuchsreihen in der gleichen Weise angesetzt. Der Kolben Null blieb ohne Salzzusatz.

Nach der Auflösung der Salze wurden die Kolben mit Gummistopfen, welche Gaszu- und -abführungen tragen, verschlossen und die Luft völlig durch Kohlensäure aus den Kolben verdrängt. Bemerkt sei, daß auch die Säuren mit luftfreiem Wasser angesetzt sind, und daß nach Eintragen der Eisencarbidproben von 0,2 g in die einzelnen Kolben ein dauernder Kohlendioxidstrom durch die Lösungsgefäße geschickt wurde, um den Zutritt der Luft auszuschließen. Leider war es nicht möglich, Rührwerke in die einzelnen Kolben einzubauen; wir mußten uns darauf beschränken, die Gefäße halbstündlich umzuschütteln; bei der Langsamkeit der Auflösung wird aber auch dieses Verfahren genügen, um Störungen durch Ansammlung frischgebildeten Ferrosalzes und örtliche Konzentrationsstörungen in der Umgebung des Bodenkörpers zu verhindern. Immerhin ist nicht zu leugnen, daß hier eine Ungenauigkeitsquelle liegt.

Das Ende des Zersetzungs Vorganges läßt sich daran erkennen, daß der gebildete elementare Kohlenstoff nach dem Umschütteln des Kolbens lange suspendiert bleibt, während unangegriffenes Eisencarbid sich verhältnismäßig schnell am Boden des Gefäßes wieder ansammelt.

Auch bei den schwächsten der verwendeten Säuren war nach 25 Tagen das gesamte Carbid verschwunden. Alsdann wurde der Kolbeninhalt durch ein Asbestfilter filtriert, welches den elementaren Kohlenstoff zurückhielt. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und reinem Äther, nochmaligem Behandeln mit Alkohol und Wasser und nachfolgendem Trocknen wurde das Asbestfilter in den Kohlenstoffbestimmungsapparat gegeben. Die Verbrennung erfolgte in bekannter Weise im Sauerstoffstrom.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Zahlentafeln zusammengestellt; der elementar abgeschiedene Kohlenstoff ist in Prozenten des eingesetzten Eisencarbides angegeben; vollständige Überführung des Carbidkohlenstoffes in elementaren würde 6,6 Prozen entsprechen. Die Differenz zwischen 6,6 und den Zahlenwerten der Tabelle ergibt den in Kohlenwasserstoffe übergegangenen Carbidkohlenstoff, wieder auf Carbid bezogen.

Tabelle 1.

Zersetzung durch Schwefelsäure und Ferrosulfat bei 60°
0,2 g Fe₃C in 600 cm³ Säure.

Zusätze von g FeSO ₄ 7H ₂ O in 600 cm ³ .	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220
Grammatome Fe in 600 cm ³	0	0,072	0,144	0,216	0,288	0,360	0,432	0,504	0,576	0,648	0,720	0,792
in 1000 cm ³	0	0,120	0,240	0,360	0,480	0,600	0,720	0,840	0,960	1,08	1,20	1,32
zu Schwefelsäure rein	Abgeschiedener elementarer Kohlenstoff in Prozenten des Fe ₃ C-Einsatzes											
¹ / ₃₀ -normal	1,20	1,55	2,50	2,70	3,40	3,70	4,00	4,76	5,00	3,30	5,20	5,00
¹ / ₃ -normal	1,15	1,52	1,75	2,20	2,70	3,35	3,70	4,15	4,80	5,25	5,37	5,20
5-normal	1,00	1,75	2,40	2,81	3,15	3,60	4,00	4,30	4,65	4,90	4,90	5,00

Durch den Zusatz reinen kristallwasserhaltigen Ferrosulfates wird die Wassermenge vermehrt, die Säure verdünnt. In der Tabelle ist auf diese Verdünnung keine Rücksicht genommen. Man kann sie leicht errechnen, wenn man bedenkt, daß 100 g Eisenvitriol 45,3 g Kristallwasser enthalten.

Tabelle 2.

Zersetzung durch Benzolsulfosäure und Ferrobenzosulfonat bei 60°
0,2 g Fe₃C in 600 cm³ Säure.

Zusätze von g Ferro- benzosulfonat in 600 cm ³ Säure	0	20	40	60	80	100	120	140
Grammatome Fe in 600 cm ³ Säure	0	0,054	0,108	0,162	0,216	0,270	0,324	0,378
„ 1000 „ „	0	0,090	0,18	0,27	0,36	0,45	0,54	0,63
zu Benzolsulfosäure	Abgeschiedener elementarer Kohlenstoff in Prozenten des Cementiteinsatzes (Fe ₃ C – 6,6% C)							
¹ / ₂ -normal	2,30	3,10	4,10	5,30	5,90	5,90	—	5,80
1-normal	2,20	2,00	4,00	5,10	5,80	—	5,70	5,80

Die Benzolsulfosäurelösungen wurden aus reiner käuflicher Benzolsulfosäure hergestellt, ihr Ferrosalz durch Umsetzen des löslichen, leicht durch Neutralisation der Säure mit Bariumcarbonat erhältlichen Bariumsalzes mit Ferrosulfat bereitet. Die nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates erhaltene Lösung wurde im Vakuum eingeeengt. Beim Abkühlen kristallisierte das Ferrosalz aus, mußte aber, da es stets noch Sulfat enthält, gereinigt werden. Das benzolsulfonsaure Eisen ist gut löslich in Alkohol, das Ferrosulfat dagegen unlöslich. Die Trennung ist also durch Umkristallisieren des rohen Salzes aus Alkohol sehr gut zu erreichen. Das reine Ferrobenzosulfonat kristallisiert so wasserfrei in schönen, grünlich glänzenden Kristallen, welche sich in Wasser leicht auflösen. Die Löslichkeit beträgt bei 60° etwa 170 g im Liter.

Tabelle 3.

Zersetzung durch Essigsäure und Ferroacetat bei 60°
0,2 g Fe₃C in 600 cm³ Säure.

Zusätze von g Ferroacetat in 600 cm ³ Säure	0	20	40	60	80	100
Grammatome Fe in 600 cm ³ Säure	0	0,115	0,230	0,345	0,460	0,575
„ 1000 „ „	0	0,19	0,385	0,575	0,76	0,96
zu Essigsäure	Abgeschiedener elementarer Kohlenstoff in Prozenten des Fe ₃ C-Einsatzes (Fe ₃ C = 6,6% C)					
1-normal	4,55	5,83	6,60	6,58	6,57	—
3-normal	2,72	4,00	4,75	5,50	5,70	5,90

Das gegen Luftsauerstoff sehr empfindliche Ferroacetat wurde unter völligem Ausschluß von Luft aus Bariumacetat und reinstem Ferrosulfat in Lösung bereitet. Die abgewogenen Salze, in wenig Wasser gelöst, wurden miteinander gemischt, die zur Herstellung der gewünschten Säurekonzentration erforderliche Anzahl von Kubikzentimetern einer konzentrierteren Essigsäure bekannten Gehaltes wurde hinzugefügt, dann das Gemisch in einer Kohlensäureatmosphäre filtriert, das Filter kurz nachgewaschen und das Filtrat mit luftfreiem Wasser auf 600 cm³ aufgefüllt.

Zu den so erhaltenen Lösungen gab man dann wie früher je 0,2 g Eisencarbid. Nach 5—10 Tagen trübte sich die Lösung unter Ausscheidung basischer Salze, vielleicht auch von etwas Eisenhydroxyd, trotz der ständigen Durchspülung mit einem schwachen Kohlensäurestrom. Die Trübung verhindert die genaue Beobachtung des Endpunktes der Carbidzerersetzung.

Infolgedessen wurde die Einwirkung 25 Tage lang fortgesetzt, danach der Kolbeninhalt auf Asbest filtriert, das ausgeschiedene Hydroxyd mit Salzsäure in Lösung gebracht und das Filter mit dem elementaren Kohlenstoff wie früher behandelt.

Als gemeinschaftliches Ergebnis läßt sich allen Versuchsreihen mit Sicherheit entnehmen, was schon bei den Vorversuchen zutage getreten war, daß mit Erhöhung der Ferroionenkonzentration bei starken wie bei schwachen Säuren die Bildung des elementaren Kohlenstoffes aus dem Eisencarbid ansteigt.

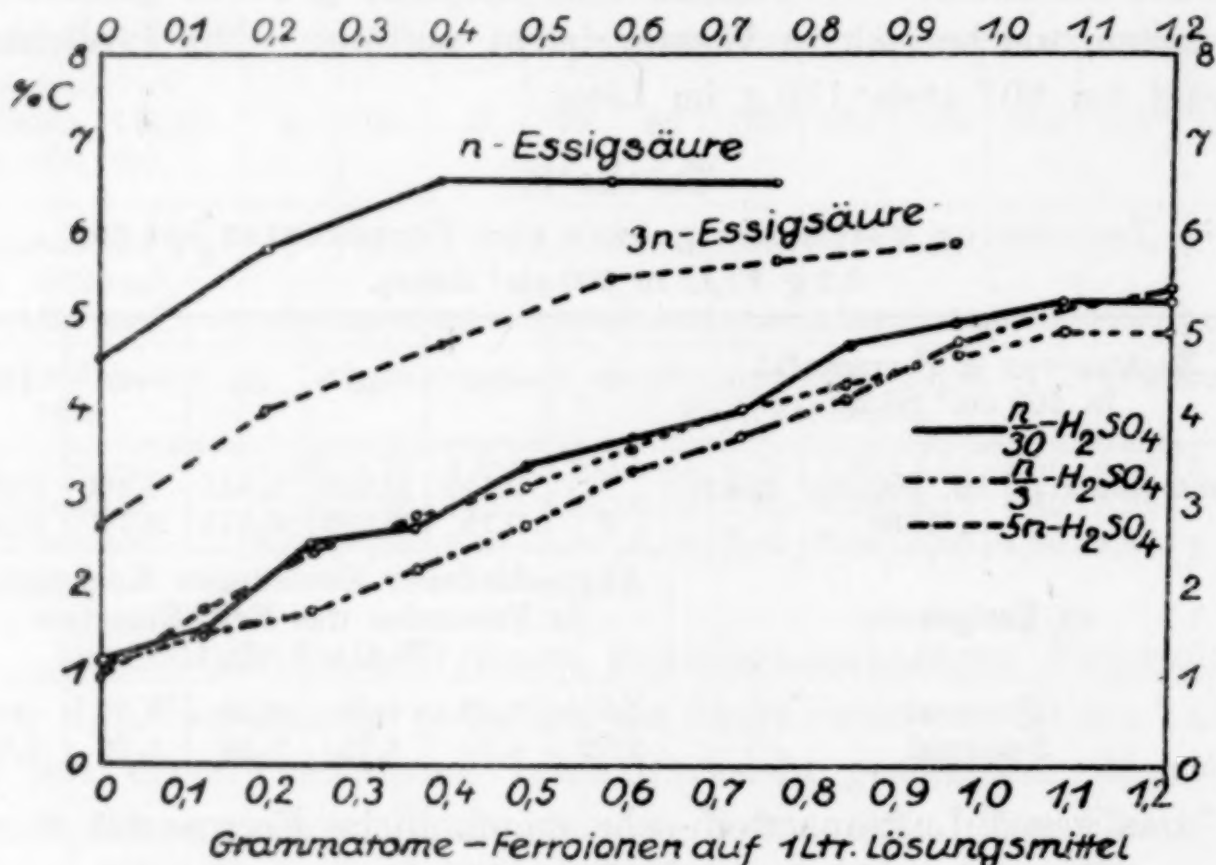


Fig. 1.

Weiter ergibt sich aus den Versuchen mit Schwefelsäure und Essigsäure, daß bei gleicher Ferroionenkonzentration die Kohlenstoffbildung am stärksten bei der schwächsten Säure ist, in unserem Falle bei der normalen Essigsäure, deren natürliche Wasserstoffionenkonzentration durch die anwesenden Acetationen kräftig heruntergedrückt wurde.

Die graphische Darstellung (vgl. Fig. 1) läßt die Beziehungen deutlich erkennen. Wir sehen, daß sich die vollständige Überführung des Carbidkohlenstoffes in Kohlenwasserstoffe nur mit frischen starken Säuren, am besten bei Siedetemperaturen, erreichen läßt.

Die Ergebnisse der Versuche mit Benzolsulfosäure scheinen nicht recht in dieses Bild hineinzupassen. Bekanntermaßen ist sie

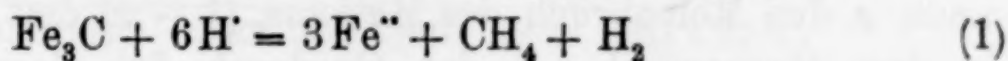
eine sehr starke Säure und man sollte von ihr ein ähnliches Verhalten wie das der Schwefelsäure erwarten. Merkwürdigerweise ist bei ihr die Kohlenstoffabscheidung fast so hoch, wie bei der dreifach normalen Essigsäure und die Reaktion auf die Anwesenheit der Ferroionen viel kräftiger als bei den geringer konzentrierten Schwefelsäuren.

Wir vermuten, daß die Ausnahmestellung der Benzolsulfosäure nur eine scheinbare ist, und daß sie durch eine Fehlerquelle vorgetäuscht wird. Die Benzolsulfosäure ist eine kohlenstoffreiche nichtflüchtige organische Säure und man kann mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß sie von dem feinverteilten flockigen elementaren Kohlenstoff reichlich adsorbiert werden kann. Dann würde die durch die Verbrennung der abfiltrierten Kohle, welche die aufgenommenen Lösungsbestandteile festhält, erhaltene Kohlensäure nicht nur von der Carbidsäure, sondern auch von der adsorbierten Benzolsulfosäure herrühren. Bei anorganischen Säuren, die man zur Carbidzerlegung verwendet, spielt diese Fehlerquelle keine Rolle. Zwar werden auch sie adsorbiert, beim Verbrennen mit Sauerstoff aber liefern sie kein Kohlendioxyd. Bei der Essigsäure fällt die Fehlerquelle wegen der Flüchtigkeit der Säure, welche beim Trocknen weitgehend entfernt wird, und der geringeren Molekulargröße nicht so in das Gewicht wie bei der aromatischen Sulfosäure.

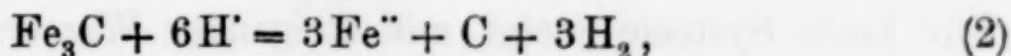
Man darf also aus der Sonderstellung der Benzolsulfosäure keine Schlüsse auf die Unrichtigkeit unserer Anschauungen über die Carbidspaltung ziehen.

Theoretisches.

Wir haben oben die beiden Umsetzungsgleichungen



und



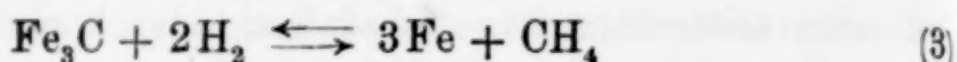
nach denen die Säurezerlegung des Cementits erfolgen kann, nebeneinandergestellt. Jetzt wollen wir die Frage nach der Stabilität der Endprodukte ein klein wenig erörtern.

Es liegt nahe, diese Frage mit der der Stabilität des Methans in Gegenwart von Eisencarbid, Eisen und Wasserstoffgas in Zusammenhang zu bringen.

Letztere ist während der letzten Jahre im Chemischen Institut der Universität Münster von den Herren FRANZ KRÄGELOH, FRANZ EISENSTECKEN und HEINRICH KLAS über ein weites Temperatur-

gebiet von 300–900° eingehend studiert worden. Einen Teil der Messungen hat R. SCHENCK¹⁾ in einem vor der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und in einer Gemeinschaftssitzung der Fachausschüsse des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute der Öffentlichkeit übergeben.

Die Stabilität des Methans in Gegenwart von Eisencarbid läßt sich aus den Gleichgewichtsmessungen an dem System



entnehmen, welches weitgehende Ähnlichkeit mit dem lange bekannten und vielfach²⁾ untersuchten Gleichgewichtssystem



besitzt. Auch dieses kann sich in Gegenwart von Eisen einstellen, denn das metallische Eisen braucht durch Methan nicht zementiert zu werden, es kann auch rein katalytisch die Methanspaltung in die Elemente begünstigen. Die Bedingungen für die Cementierung des Eisens durch Methan–Wasserstoffgemische und den katalytischen Zerfall von Methan–Wasserstoffgemischen sind in dem zitierten Vortrage knapp skizziert. Das vollständige Versuchsmaterial wird in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift publiziert werden.

Bei Temperaturen unterhalb 650° gilt sowohl für (3) wie (4) die isotherme Gleichgewichtsbeziehung

$$K = \frac{C_{\text{CH}_4}}{C_{\text{H}_2}^2},$$

$$K_p = \frac{x}{(1-x)^2 \cdot P},$$

wenn x den Molenbruch des Methans, $(1-x)$ den des Wasserstoffes in dem Gasgemisch, P den Gasdruck des Gasgemisches angibt. Für beide Systeme steigt mit steigender Wasserstoffkonzentration die Gleichgewichtsausbeute an Methan; die vollständige Überführung des gebundenen und des elementaren Kohlenstoffes in Kohlenwasserstoff wird immer dann erreicht, wenn durch schnelles Wegführen des gebildeten Methans und hohe Wasserstoffdrucke dafür gesorgt wird, daß stets

$$\frac{x}{(1-x)^2 \cdot P} < K_p$$

¹⁾ *Stahl u. Eisen* 20 (1926), 1.

²⁾ MAYER u. ALTMAYER, *Ber.* 40 (1907), 2134; SCHEFFER, DOKKUM u. *J. Al. Rec. trav. chim. Pays-Bas* 45 (1926), 803.

gehalten wird. Die hohe Wasserstoffkonzentration wirkt außer durch ihre Gleichgewichtsbeeinflussung günstig durch Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei gleicher Temperatur sind die K_p -Werte für System (3) größer als für System (4), d. h. es genügen für die Überführung des Carbidkohlenstoffes in Methan geringere Wasserstoffkonzentrationen als für die Hydrierung des elementaren Kohlenstoffes. Die Hydrierung des Carbidkohlenstoffes ist leichter und um so leichter, je niedriger die Temperatur ist.

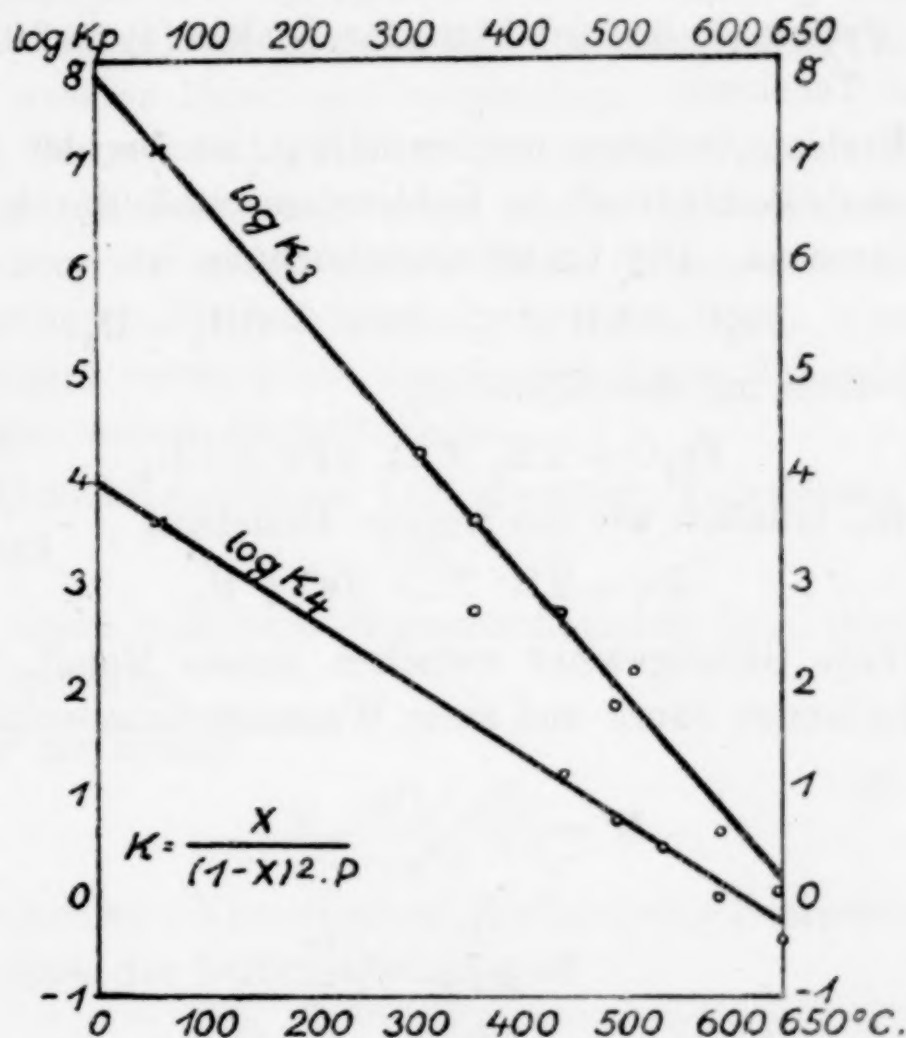


Fig. 2.

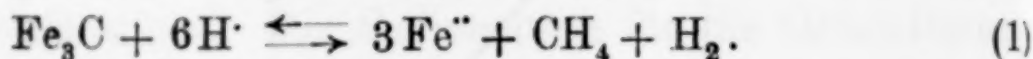
Fig. 2 gibt den Verlauf der Werte für $\log K_3$ und $\log K_4$ angenähert wieder und gestattet uns eine Orientierung über ihre Größe bei 60° C bzw. 333° abs., der Temperatur unserer Säurezersetzungsversuche, durch Extrapolation der bei höheren Temperaturen angestellten Messungen.

Mit Eisenmetall und Eisencarbid würde sich unter Atmosphärendruck ein Gemisch von 99,95 % Methan und 0,05 % Wasserstoff im Gleichgewicht befinden, mit elementarem Kohlenstoff dagegen ein solches von 98,80 % Methan und 1,20 % Wasserstoff. Um diese

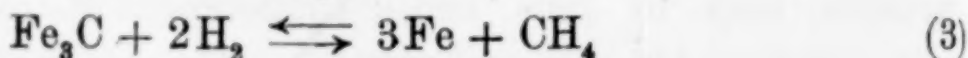
fast vollständige Methanbildung zu erreichen, muß natürlich die Reaktionsgeschwindigkeit genügend groß sein. Bei 60° ist sie aber erfahrungsgemäß so klein, daß Wasserstoff weder auf Eisencarbid noch auf elementaren Kohlenstoff einwirkt.

Notwendig für die weiteren Betrachtungen ist es, sich die Frage vorzulegen, wie klein der Gasdruck sein müßte, wenn man den Methangehalt des Gleichgewichtsgemisches bei 60° auf 50 % Methan herunterbringen wollte. Es ist das ja das Verhältnis, in welchem die beiden Gase entstehen, wenn die Umsetzung zwischen Carbid und Wasserstoffionen nach Gleichung (1) verläuft. Die Berechnung ergibt für System (3) $5 \cdot 10^{-7}$ Atm., für System (4) $3 \cdot 10^{-4}$ Atm., also sehr kleine Tensionen.

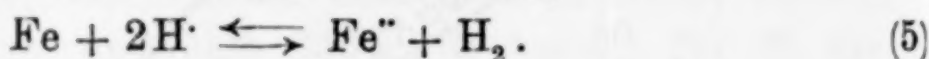
Das Problem, welches uns beschäftigt, ist das der Überführung von Eisencarbidkohlenstoff in Kohlenwasserstoff durch Wasserstoff im status nascens. Die Umsetzungsgleichung ist



Wenn wir diese mit der Gleichung



kombinieren, erhalten wir die weitere Beziehung



Danach würde Gleichgewicht zwischen festem Metall, einer Ferroionen enthaltenden Säure und einer Wasserstoffatmosphäre bestehen, wenn

$$\begin{aligned} M' &= \frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{H}^+}^2} \\ &= \frac{P}{R \cdot T} \cdot \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{H}^+}^2} \\ M_p &= M' \cdot R \cdot T = P \cdot \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{H}^+}^2}. \end{aligned}$$

Die maximalen Drucke, mit denen Wasserstoff durch Metalle aus Lösungen in Freiheit gesetzt werden kann, sind schon vor langer Zeit von TAMMANN¹⁾ und NERNST einer wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen worden. In ihr ist die Theorie der Wasserstoffentbindung entwickelt und einiges Versuchsmaterial mitgeteilt worden. U. a. sind auch Messungen an Eisenmetall wiedergegeben. Mit einer doppelt normalen Schwefelsäure stieg der Druck des entwickelten Wasserstoffes bei 4° über 70 Atm., so daß der Apparat

¹⁾ G. TAMMANN u. W. NERNST, *Z. physikal. Chem.* **9** (1892), 1.

zertrümmert wurde; eine Lösung von 0,46 n-Schwefelsäure und 1,04 n-Ferrosulfat stand mit dem Metall und einer Wasserstoff-tension von 6,4 Atm. im Gleichgewicht.

Die maximalen Wasserstoffdrucke sind, wie aus der Gleichung hervorgeht, dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration direkt, dem der Ferroionenkonzentration umgekehrt proportional. Die chemische Wirkung des Wasserstoffs im status nascens entspricht nach der allgemein geltenden Anschauung der des unter Maximaldruck entwickelten Wasserstoffes. Machen wir uns diese zu eigen, so können wir die Bedingungen der Methanbildung bei der Einwirkung von Säuren auf Eisencarbid abschätzen und sie mit den Ergebnissen unserer Messungen vergleichen.

Die von TAMMANN und NERNST bestimmten Wasserstoffmaximaldrucke liegen vielleicht noch etwas unter den wirklichen Gleichgewichtsdrucken, wir wollen sie als untere Grenzwerte ansehen und als solche unseren Betrachtungen zugrunde legen. Der von den beiden Forschern verwendeten ferroionenhaltigen Schwefelsäure am nächsten liegen unsere Sulfatlösungen

	0,33 n-Schwefelsäure	1,08 atomäqu. Ferrolösung
und	0,033	1,08

wir wollen deren maximale Wasserstofftension bzw. deren unteren Grenzwert errechnen.

Aus der Beziehung

$$M_p = P \cdot \frac{C_{\text{Fe}^{++}}}{C_{\text{H}}^2}$$

und den TAMMANN—NERNST'schen Beobachtungen ergeben sich für unsere Lösungen die beiden Gleichungen

$$6,40 \cdot \frac{1,04}{0,46^2} = P_1 \frac{1,08}{0,33^2} = P_2 \frac{1,08}{0,033^2};$$

daraus folgen die maximalen Wasserstoffdrucke für 4°

$$P_1 = 3,17 \text{ Atm.},$$

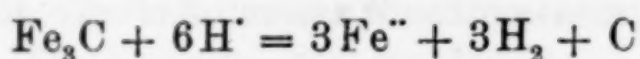
$$P_2 = 0,0317 \text{ Atm.}$$

Mit steigender Temperatur steigt der maximale Wasserstoffdruck. Die eben errechneten Werte sind also sicher kleiner als die wirklichen Werte bei 60°, unserer Beobachtungstemperatur. Sie sind aber trotzdem so groß, daß nach den Seite 300 angestellten Überlegungen der Carbidkohlenstoff vollständig in Kohlenwasserstoff überführt werden müßte.

Aus unseren analytischen Daten läßt sich entnehmen, wieviel Carbidkohlenstoff in Kohlenwasserstoff übergegangen ist und weiter läßt sich angeben, wieviel Wasserstoff bei der Einwirkung von Säure auf 0,2 g Fe_3C entsteht. Es sind somit alle Größen bekannt, welche ein Urteil über die Zusammensetzung der bei der Umsetzung tatsächlich entwickelten Gase gestatten.

0,2 g Fe_3C geben in maximo 24,6 cm³ Methan und 24,6 cm³ Wasserstoff (0°, Atmosphärendruck); bei vollständiger Ausscheidung des Carbidkohlenstoffes in Form von elementarem Kohlenstoff dagegen 73,7 cm³ Wasserstoff. Bei den von uns betrachteten Lösungen sind, da 5,25 von 6,6 % Carbidkohlenstoff in elementaren übergegangen sind, etwa $\frac{1}{5}$ des Carbids in Methan überführt; es errechnen sich 5,04 cm³ Methan. Das gesamte durch Schwefelsäure aus dem Carbid entwickelte Gas hat also aus 5,04 cm³ Methan und 63,6 cm³ Wasserstoff bestanden. Wäre das Gleichgewicht völlig erreicht worden, hätten gleiche Volumina von Methan und Wasserstoff, 24,6 cm³ von jedem, entstehen müssen.

Es kann also die unvollständige Hydrierung des Carbidkohlenstoffes bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure mit Ferroionenzugabe nicht allein durch das Edlerwerden des metallischen Eisens infolge der Anwesenheit der Ferroionen und die damit verknüpfte Herabminderung der Triebkraft des naszierenden Wasserstoffes erklärt werden, es müßte denn sein, daß sich das reagierende feste Carbid sofort mit einer Schicht konzentrierten Ferrosalzes überzieht, in der die Wasserstoffionen durch die Reaktion mit dem Carbid weitgehend verbraucht werden, so daß das Fortschreiten der Umsetzung nur durch langsames Nachdiffundieren von Wasserstoffionen erfolgen kann. Das würde die Abscheidung elementaren Kohlenstoffes verständlich machen. In diesem Falle kann die Umsetzung nur in der Richtung



erfolgen. Auch sonst kann ja der Zerfall des metastabilen endothermen Carbides in das stabile System Eisen und Kohlenstoff vortreten gehen.

Dieselben Überlegungen gelten auch für andere starke Säuren, z. B. die Benzolsulfosäure. Bei ihnen scheint die Herabminderung der Reaktionsgeschwindigkeit für den Übergang des Carbidkohlenstoffes in den elementaren das wesentliche Moment zu sein.

Dagegen ist die starke Beeinflussung der Essigsäure durch Ferroacetat bei ihrer Einwirkung auf Eisencarbid wohl in der Hauptsache auf die Überlagerung 1. der Ferroionenwirkung auf das Metall und 2. der starken Herabsetzung der Wasserstoffkonzentration der mittelstarken Essigsäure durch die Acetationen des Ferroacetates, welche beide in der Richtung einer Absenkung der maximalen Wasserstoffdrucke wirken, zurückzuführen.

Überschlagsrechnungen zeigen, daß unter den Bedingungen unserer Versuche insbesondere bei höheren Ferroacetatkonzentrationen die Wasserstoffdrucke bis auf die Größenordnung 10^{-7} und 10^{-8} Atmosphären heruntergehen. Es ist klar, daß in diesen Druckgebieten die Hydrierungstriebkräfte nicht ausreichen werden, den Carbidkohlenstoff in Kohlenwasserstoff überzuführen. Ihm bleibt nichts anderes übrig, als sich in Form elementaren schwarzen Kohlenstoffes abzuscheiden. Denn bleibt der maximale Druck des entwickelten Wasserstoffes unter $3 \cdot 10^{-4}$ Atmosphären, so stehen mit dem festen Kohlenstoff weniger als 50 % Methan und mehr als 50 % Wasserstoff im Gleichgewicht und es ist nicht genügend Wasserstoff mehr für die Methanbildung zur Verfügung. Elementarer Kohlenstoff bleibt zurück.

Es besteht also die Tatsache, daß der Zusatz von Ferroionen zu Säuren bei der Einwirkung auf Eisencarbid den Übergang des Carbidkohlenstoffes in elementaren begünstigt. Die Beobachtungen stehen im Gegensatz zu früheren Anschauungen, nach denen Carbidkohlenstoff durch Säuren stets in Kohlenwasserstoffe übergehen soll.

Die Ursache für die unvollständige oder ganz ausbleibende Hydrierung sehen wir einmal in der zur Einstellung der thermodynamisch möglichen Maximalausbeute an Kohlenwasserstoff unzureichenden Reaktionsgeschwindigkeit und bei mittelstarken Säuren in der starken Herabdrückung der maximalen Wasserstofftension infolge der Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration durch die Säureanionen einerseits und dem gleichzeitigen Edlerwerden des Eisens durch die Gegenwart von Ferroionen andererseits. Beide durch die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bedingten Einflüsse unterstützen einander.

Münster i. W., Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, den 18. Februar 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1927.

Oberflächenspannung und Verdampfungswärme.

Von W. HERZ.

Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ gezeigt, daß zwischen der Verdampfungswärme L und der Oberflächenspannung γ die Beziehung besteht

$$\log L = a + b \log \gamma.$$

Darauf haben die Herren VERSCHAFFELT und DE BLOCK²⁾ eine eigene Abhandlung veröffentlicht, in der sie angeben, daß diese Beziehung zwar durchaus richtig, aber nicht neu sei, weil sie aus zwei Gleichungen folgt, welche die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung und der Verdampfungswärme betreffen und in der Nähe des kritischen Punktes streng gelten. Ohne auf eine Diskussion über den Begriff „Neuheit“ näher einzugehen, möchte ich bemerken, daß man es wohl im allgemeinen als „neu“ bezeichnet, wenn sich aus zwei Gleichungen eine dritte ergibt. Hauptsächlich ist aber zu betonen, daß eine Gleichung erst dann naturwissenschaftliche Geltung erhält, wenn sie durch die Tatsachen bestätigt wird. Diese Nachprüfung an experimentellem Material habe ich in meiner anfänglich erwähnten Arbeit ausführlich vorgenommen, und ich glaube daher, daß die Drucklegung meiner Ergebnisse durchaus berechtigt und notwendig war.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926), 348.

²⁾ *Ebenda*, 159 (1927), 265.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 12. Februar 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1927.

Über die Änderung der Löslichkeit und Härte von tordiertem und gebogenem Eisen.

VON BERNWARD GARRE.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Kaltgezogenes Eisen wird von Säuren bedeutend stärker angegriffen als Eisen im unbeanspruchten Zustande. Je stärker das Eisen beansprucht wird, desto leichter geht der Angriff vor sich. Nach dem Erhitzen auf 750° gehen alle Eigenschaften auf die des unbeanspruchten Eisens wieder zurück.

Tordierte oder gebogene Eisenstücke zeigen ebenfalls mit steigender Beanspruchung steigende Löslichkeit in Säuren. Nach Erhitzen auf über 750° aber stellen sich die Eigenschaften des unbeanspruchten Eisens nicht wieder vollständig her, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurden Vierkantstäbe von 1,2 cm Durchmesser und 21 cm Länge in der Mitte zu einem runden Stabe von 15 cm Länge und 0,95 cm Durchmesser abgedreht. Darauf wurden die Stäbe bei 900° ausgeglüht und langsam tordiert, so daß eine Umdrehung um 360° 3 Minuten dauerte. Nach der Torsion wurden kleine Stücke von etwa 1,75 cm Länge aus der Mitte der Stäbe herausgeschnitten und zu den Versuchen verwendet. Ein Teil der Versuchsstäbe wurde erhitzt, wobei sich eine Oxydhaut bildete, die vor den Versuchen entfernt wurde, wodurch der Durchmesser der Stücke auf etwa 0,90 cm sank. Deswegen wurden auch die nicht erhitzten Stücke auf 0,90 cm abgedreht. Alle Stücke wurden vor Beginn der Versuche poliert und mit Alkohol abgewaschen.

Änderung der Löslichkeit.

Die Stücke wurden an Seidenfäden in 300 cm^3 1%iger Schwefelsäure gehängt, die sich in gleich großen Bechergläsern befand.

Figur 1 gibt die Ergebnisse wieder. Kurve 1 gibt die Löslichkeitssteigerung des Eisens mit steigender Verdrehung wieder, Kurve 2 die Löslichkeit des nach der Verdrehung auf 900° erhitzten Eisens.

(Art. des Materials: technisches Eisen mit viereckigen Seigerungen, Zerreißfestigkeit 38,9 kg/mm², Dehnung 28,5%, Bruch nach 12,9 Verdrehungen.) Kurve 3 gibt die Lslichkeitssteigerung von seigerungsfreiem Eisen wieder. Kurve 4 die Löslichkeit des nach der Torsion erhitzten Eisens. (Art des Materials: technisches Eisen, seigerungsfrei, Zerreißfestigkeit 40,1 kg/mm², Dehnung 28,5%, Bruch nach 3,3 Verdrehungen.)

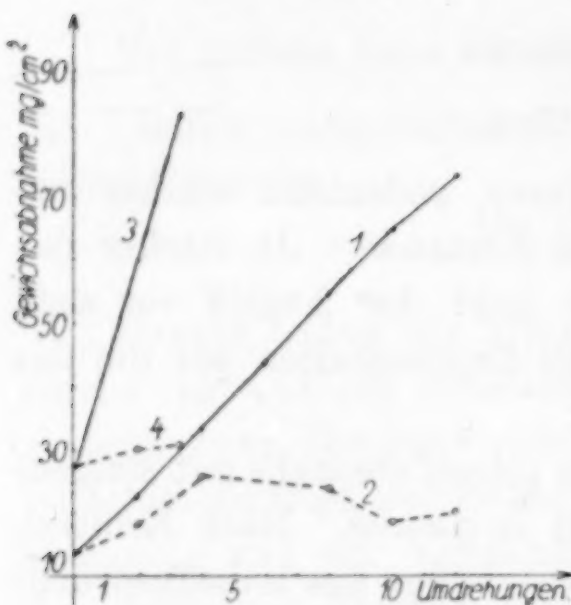


Fig. 1.

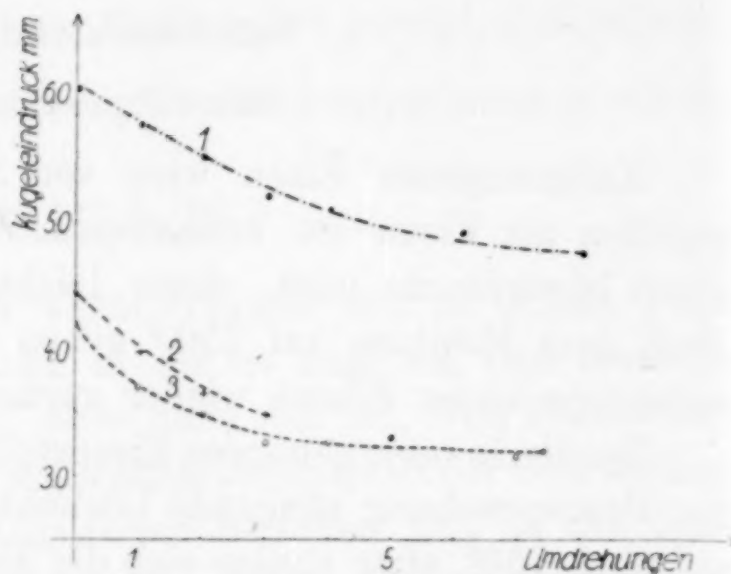


Fig. 2.

Änderung des Kugeleindruckes.

Rundstäbe technischer Eisensorten von 10 mm Durchmesser wurden in der Torsionsmaschine verdreht. Nach jeder Umdrehung um 360° wurden die Stäbe aus der Maschine herausgenommen und eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser mit einer bestimmten Kraft (3000 kg) gegen den tordierten Stab gedrückt. Der größte Durchmesser des entstandenen Eindrucks wurde gemessen. In Fig. 2 Kurve 1—3 sind die erhaltenen Werte eingetragen. Der mathematische Ausdruck der Kurve 1 heißt:

$$\lg E = -0,1786 U + 6,03$$

der Kurve 2 $\lg E = -0,3030 U + 4,34$

der Kurve 3 $\lg E = -0,3322 U + 4,10$

In Fig. 3 zeigt Kurve 1 die Änderung des Kugeleindruckes mit steigender Verdrehung. Kurve 2 gibt die Werte des Kugeleindruckes desselben Eisens wieder, das 48 Stunden in 1%iger Schwefelsäure gelegen hat. Die Kugel dringt in diesem Falle tiefer ein, als bei den nur tordierten Stäben. Die Eisenstäbe der Kurve 3 wurden nach der Torsion auf 900° erhitzt und dann 48 Stunden

in 1%ige Schwefelsäure gelegt. Trotz des erfolgten Ausglühens nehmen die Werte des größten Kugeleindruckdurchmessers ein wenig zu. Kurve 4 zeigt die Werte nach 48stündigem Lagern der Stäbe in 23%iger Salzsäure. (Belastung 1000 kg). Kurve 5 gibt die Werte des nach der Torsion erhitzten und dann in 23%iger Salzsäure gelagerten Eisens wieder.

Auch bei Anwendung vollkommen seigerungsfreien Eisens kommt man zu analogen Ergebnissen.

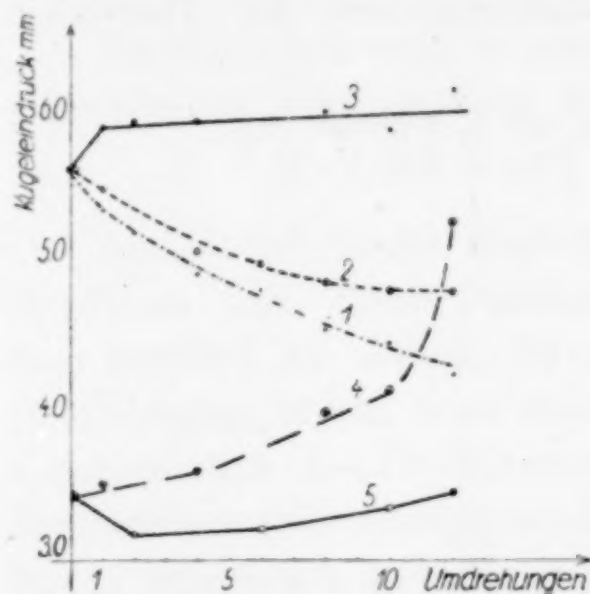


Fig. 3.

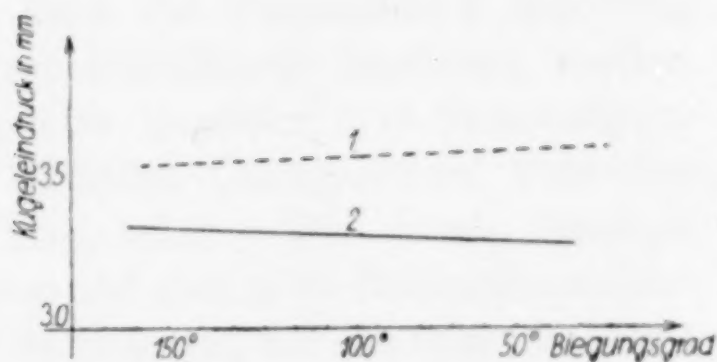


Fig. 4.

Kaltgebogene Eisenstäbe.

Zu den Biegeversuchen wurden Vierkantstäbe von 1,2 cm Durchmesser und 20 cm Länge benutzt (Art des Materials: Zugfestigkeit 38,5 kg/mm², Dehnung 28,5%, Bruch nach 12,3 Umdrehungen). Ein Teil dieser Stäbe wurde langsam in der Biegemaschine verschieden stark gebogen, ein anderer Teil unter plötzlicher Beanspruchung im Pendelschlagwerk. Aus der Mitte dieser Stäbe wurden etwa 1 cm lange Stücke herausgeschnitten, ein Teil der Stücke wurde nach der Biegung erhitzt.

Sowohl beim langsamen als auch beim raschen Biegen wächst die Löslichkeit des Eisens in 1%iger Schwefelsäure mit zunehmender Biegung an. Nach Erhitzen auf 900° sinkt die Löslichkeit stark, aber sie fällt nicht auf den Wert des nicht gebogenen Eisens zurück. Ein charakteristischer Unterschied in der Löslichkeit von rasch und langsam gebogenem Eisen ist nicht zu erkennen. In Figur 4 gibt Kurve 1 die Kugeleindrucke von Eisenstäben, die rasch gebogen, auf 900° erhitzt, und dann 48 Stunden 23%iger Salzsäure ausgesetzt wurden, Kurve 2 die Werte des langsam gebogenen darauf

erhitzten und korrodierten Eisens. Bei den rasch gebogenen Eisenstäben ist der Kugeleindruck nach der Korrosion bedeutend größer als bei den langsam gebogenen.

Sowohl bei tordierten als auch bei gebogenen Eisenstäben treten schon bei kleinen Beanspruchungen Hohlräume auf, die durch Erhitzen bis 900° nicht wieder verschwinden, und dadurch das Material in chemischer und mechanischer Hinsicht verschlechtern.

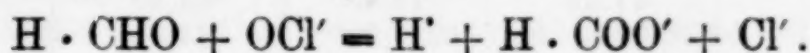
Danzig-Langfuhr, *Festigkeitslaboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 1927.

Die quantitative Bestimmung des Formaldehyds.

Von JOSEF BICSKEI.

Formaldehyd wird in einer alkalischen Lösung durch das Hypochlorit zu Ameisensäure oxydiert:



Auf Grund dieser Reaktion kann das Formaldehyd durch die Oxydation mit einer Natriumhypochloritlösung bestimmt werden. Man bereitet zu diesem Zwecke eine ungefähr $n/10$ -Natriumhypochloritlösung, indem man einen lebhaften Chlorgasstrom über eine n -Natronlauge 5—10 Minuten lang leitet. Die frisch bereitete Natriumhypochloritlösung wird dann auf eine $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung eingestellt und damit die Bestimmung auf die folgende Weise durchgeführt:

Man verdünnt 10 cm^3 der im Handel vorkommenden Formaldehydlösung auf 1 Liter und pipettiert 10 cm^3 dieser verdünnten Lösung in einen Erlenmeyerkolben. Läßt man jetzt aus einer Pipette $40\text{—}50 \text{ cm}^3$ der $n/10$ -Natriumhypochloritlösung unter beständigem Umrühren zufließen, so kann der Überschuß an Natriumhypochloritlösung sofort zurücktitriert werden. Man bringt daher 1—2 g von festem Kaliumjodid in die Flüssigkeit — welche nachher mit verdünnter Salzsäure angesäuert wird — und titriert das abgeschiedene Jod [= nichtverbrauchtes Natriumhypochlorit] mit einer $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung zurück.

1000 cm^3 $n/10$ -Natriumhypochloritlösung entsprechen

$$\frac{m}{20} = 1,5008 \text{ g}$$

des Formaldehyds. (1 cm^3 daher = $0,0015008 \text{ g}$).

Die Analysenergebnisse einer verdünnten Formaldehydlösung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Analysen von Nr. 1, 2, 7 und 8 wurden nach der Methode von G. ROMIJN¹⁾ ausgeführt

¹⁾ Z. anal. Chem. 36 (1897), 18.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. Form- aldehyd- lösung cm ³	Oxydationsmittel		Verbrauchte n/10-Na- triumthio- sulfatlösung cm ³	Verbrauchte n/10-Jod-, bzw. Natrium- hypochlorat- lösung cm ³	Gefundene Menge des Form- aldehyds mg	Abweichung v. Mittelwert mg
		n/10-Jod- lösung cm ³	n/10-Na- triumhypo- chloritlösung cm ³				
1	10	40		15,67	24,33	36,51	
2	10	40		15,70	24,30	36,47	
					Mittelwert: 36,49		
3	10		41,95	17,70	24,25	36,39	-0,10
4	10		41,95	17,65	24,30	36,47	-0,02
5	10		41,95	17,65	24,30	36,47	-0,02
6	10		41,95	17,70	24,25	36,39	-0,10

Bei diesen Versuchen wurde der Überschuß an Natriumhypochloritlösung sofort zurücktitriert. Um zu wissen, ob eine weitere Oxydation der entstandenen Ameisensäure nach längerem Stehen nicht zu befürchten ist, habe ich den Überschuß bei einigen Versuchen in verschiedenen Zeitintervallen zurücktitriert. Die diesbezüglichen Daten enthält die Tabelle 2.

Tabelle 2.

Nr.	Angew. Form- aldehyd- lösung cm ³	Oxydationsmittel		Zurücktitriert nach Minuten	Verbrauchte n/10-Na- triumthio- sulfatlösung cm ³	Verbrauchte n/10-Jod- bzw. Natrium- hypochlorit- lösung cm ³	Gefundene Menge des Form- aldehyds mg	Abweichung v. Mittelwert mg
		10/n-Jod- lösung cm ³	n/10-Na- triumhypo- chloritlösung cm ³					
7	10	40		10	15,31	24,69	37,05	
8	10	40		10	15,26	24,74	37,13	
						Mittelwert: 37,09		
9	10		42,12	5	17,45	24,67	37,02	-0,07
10	10		42,12	10	17,40	24,72	37,10	+0,01
11	10		42,12	20	17,45	24,67	37,02	-0,07
12	10		42,12	30	17,40	24,72	37,10	+0,01

Diese Methode ermöglicht gegenüber den meisten üblichen Verfahren eine schnelle Bestimmung des Formaldehyds.

Budapest, II. chem. Institut der königl. ungarischen Pázmány Péter Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1927.

Die Verbindungen Fe_3S_4 , Co_3S_4 , Ni_3S_4 und ihre Struktur.

Von W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Doppelsulfide CoS_2 und NiS_2 und das abweichende Benehmen des Atomwirkungsradius des Eisens in FeS_2 ¹⁾ war es von Interesse, die Strukturen der obengenannten Verbindungen zu untersuchen.

Die in der Natur vorkommenden Verbindungen, die Mineralien Linnéit und Polydymit, sind von schwankender Zusammensetzung. Die Analysen des Linnéit stimmen ziemlich genau mit der allgemein angenommenen Formel R_3S_4 überein, z. B. $5\text{Co}_3\text{S}_4 \cdot 6\text{Ni}_3\text{S}_4$ ²⁾; sie wird von GROTH gedeutet als $\text{R}^{\text{II}}[\text{R}^{\text{III}}\text{S}_2]_2$, analog der Spinellformel.

Die Formel des Polydymit oder Nickellinnéit wird oft Ni_4S_5 geschrieben³⁾, auch wird Ni_3FeS_5 angegeben, aber gewöhnlich lautet sie in Übereinstimmung mit Linnéit Ni_3S_4 oder $\text{Ni}[\text{NiS}_2]_2$.⁴⁾ Ni wird isomorph vertreten von Co und Fe, herrscht aber vor.

Das freie Fe_3S_4 ist in der Natur nicht bekannt, es soll aber künstlich auf verschiedene Weisen hergestellt sein.

MOISSON⁵⁾ berichtet, daß es STROMEYER gelungen sei, das Fe_3S_4 zu erhalten.

RAMMELSBERG⁶⁾ bereitete es durch langsame Erhitzung von FeS_2 . L. BUCCA⁷⁾ meint Fe_3S_4 -Blättchen in Schwefelöfen begegnet zu haben. SIDOT⁸⁾ erwähnt stark polarmagnetische Kriställchen erhalten zu haben, indem er Fe_3O_4 zuerst langsam, später stark in einer H_2S -Atmosphäre glühte.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 185.

²⁾ Aus der Grube Viktoria bei Littfeld. Vgl. ZAMBONINI, Riv. di Min. e Cr. 47 (1916). DOELTER, Handbuch der Mineralchemie IV, S. 653, 1926.

³⁾ DANA, A system of Mineralogy, p. 75, 1914. HINTZE, Handbuch der Mineralogie I, 1, S. 964, 1904.

⁴⁾ GROTH-MIELEITNER, Mineralogische Tabellen S. 23, 1921.

⁵⁾ MOISSON, Chimie Minerale IV, S. 363, 1905.

⁶⁾ GRAHAM-OTTO, Lehrbuch der anorg. Chemie II, 4, S. 721. 1889.

⁷⁾ Riv. di Min. e Cr. 13 (1893), 10. Auszug Z. f. Kryst. 25 (1896), 398.

⁸⁾ DAMMER, Anorganische Chemie III, S. 323.

Endlich erhielten GAUTIER und HALLOPEAU¹⁾ Fe_3S_4 aus Fe_3O_4 und CS_2 -Dampf bei einer Temperatur von 1300–1400° C.

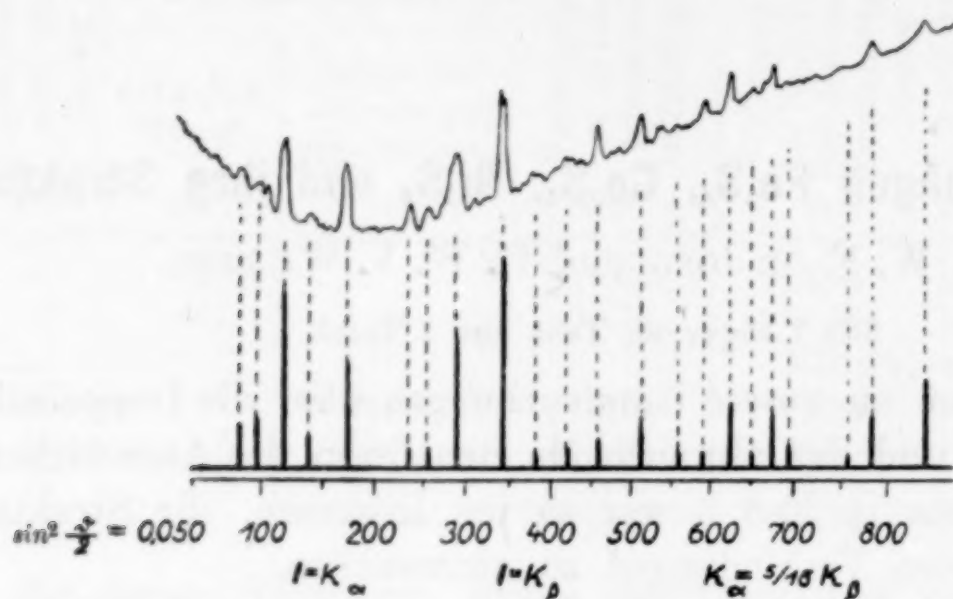


Fig. 1.

Photometerdiagramm und berechnete Intensitäten (Höhe der Ordinate) des Linnéit. Aufnahme mit dem selbstregistrierenden Apparat nach MOLL.

Tabelle 1.

Fläche	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Intensität		Fläche	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		Intensität	
	ber.	beob.	ber.	ge- schätzt		ber.	beob.	ber.	ge- schätzt
111	0,032	—	1960	—	444	0,510	} 0,512	8200	} 5
220	0,85	0,088	10700	3	553 β	} 0,516		4600	
311 β	0,96	0,98	12000	2	731 β				
311	0,117	0,119	43000	8	551	0,541	} 0,536	180	} 2 (?)
222	0,128	—	615	—	711	0,541		180	
400 β	0,140	0,140	7400	2	800 β	0,560	0,557	3700	2
400	0,170	0,171	26700	7	642	0,594	0,593	3900	4
331	0,202	—	630	—	553	} 0,627	0,624	16500	6
333 β	} 0,237	0,237	4900	3	731				
511 β					555 β	} 0,648	0,650	3600	1
422	0,255	0,255	5400	3	751 β				
440 β	0,280	0,282	14400	} 9	800	0,680	0,676	13400	5
333	} 0,287	0,288	17600		840 β	0,700	0,693	6200	2
511					733	0,711	—	160	—
440	0,340	0,341	51900	10	660	} 0,764	0,758	2810	3
531	0,372	—	530	—	822				
533 β	0,377	0,377	2000	2	555	} 0,797	0,787	12800	9
444 β	0,420	0,420	2300	} 2	751				
620	0,426	0,427	2650		662	0,807	—	260	—
533	0,457	0,457	7200	4	840	0,850	0,840	22100	10
622	0,468	—	175	—					

Die intensivste Linie ist 10 geschätzt.

Die ber. Intensitäten der übrigen Linien sind Null.

¹⁾ *Compt. rend.* 108 (1889), 806.

Röntgenographische Daten der Sulfide sind uns nicht bekannt, über die Oxyde des tri-tetra-Typs sind jedoch mehrere Untersuchungen publiziert worden. Sie führen alle zu einer gleichen Struktur, von WYCKOFF¹⁾ in dieser Weise angegeben:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}^{\text{II}} & [8f], \\ \text{Fe}^{\text{III}} & [16c], \\ \text{O} & [32b]. \end{array}$$

Wir haben vom Linnéit (Fundort Littfeld) ein Röntgenogramm nach der Debye-Scherrer-Methode aufgenommen mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ und β -Strahlen. Das Bild ist dem des Magnetit völlig ähnlich, nur sind die Linien sämtlich ein wenig zusammengerückt. Tabelle 1 zeigt die gemessenen Werte von $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, wo ϑ der Winkel zwischen einfallendem und abgelenktem Strahl ist. Wir dürfen aus den Daten folgern, daß Linnéit regulär kristallisiert, wie auch die kristallographische und mineralgraphische Untersuchungen ergeben, und daß die Basiskante a ungefähr $9,36 \text{ \AA}$ beträgt.²⁾

Die Zelle umfaßt acht Molekeln und die Dichte berechnet sich auf 4,86 [DANA, A System of Mineralogy, gibt experimentell: 4,8—5].

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmen die berechneten und beobachteten Intensitäten der Linien befriedigend überein [Magnetitstruktur, Raumgruppe O_h^7]. Die in der Berechnung angewandte Intensitätsformel ist:

$$J = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{|S|^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot n,$$

worin $|S|$ der Strukturfaktor ist und n die Flächenzahl der betreffenden einfachen Kristallform. Der Parameterwert $u \sim \frac{3}{8}$ genügt sehr gut, nur die Linie $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,536$ weicht ab, sie sollte eine Stärke nahezu gleich Null zeigen.

Wir haben das reine Co_3S_4 künstlich hergestellt nach der folgenden Methode: das als Niederschlag erhaltene CoS wurde zehn Stunden auf $400\text{—}450^\circ$ erhitzt in einer H_2S -Atmosphäre. Das

¹⁾ The structure of Crystals, S. 364, 1924.

²⁾ Eine Präzisionsaufnahme des Linnéit von MÜSEN ergab $a = 9,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Für die Methode der Aufnahme siehe *Physica* 7 (1927), 23.

Röntgenogramm ist vollkommen dem des natürlichen Linnéit gleich; eine Differenz in der Kantenlänge konnte auch nicht konstatiert werden.

Polydymit (Fundort Grünau) erwies sich röntgenographisch dem Linnéit ganz ähnlich gebaut. Wie ZAMBONINI¹⁾ auch schon hervorhob, kommt dem Mineral im wesentlichen die Formel Ni_3S_4 zu. Die Basiskante beträgt ungefähr

$$a = 9,65 \text{ \AA.},$$

und wie bei Linnéit genügt der Parameterwert $u \sim \frac{3}{8}$ vollkommen den Beobachtungen, nur tritt auch hier eine Linie auf, die korrespondiert mit der Linie $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,536$ des Linnéit und eine Intensität beinahe = 0 zeigen sollte.

Künstlich haben wir Ni_3S_4 nicht hergestellt. Die Methode von DE SÉNARMONT²⁾ lieferte uns dieses Sulfid nicht, das Röntgenogramm des Produktes war dem des NiS_2 ³⁾ ähnlich.

Künstliches Fe_3S_4 haben wir auf allen den oben genannten Wegen zu bereiten versucht, aber immer war das erhaltene Produkt FeS mit einem schwankenden Übermaß an gelöstem Schwefel.

Pyrit, FeS_2 , im Vakuum erhitzt, fängt schon bei 525°C an S abzuscheiden, bei 550° verläuft die Reaktion mit einer solchen Geschwindigkeit, daß nach 8×24 Stunden fast ausschließlich FeS mit gelöstem S übrig ist. Der allmähliche Übergang von FeS_2 in FeS ist auf Tafel 3 in acht Bildern dargestellt; die Spektrogramme sind jedesmal nach 24 Stunden aufgenommen mit $\text{Fe}_{K\alpha}$ und β -Strahlen. Alle vorkommenden Linien sind mit denjenigen des Pyrit oder Pyrrhotin (FeS) zu identifizieren; von Fe_3S_4 -Linien ist keine Spur anwesend.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit den chemischen Untersuchungen von ALLEN, CRENSHAW und JOHNSTON⁴⁾, sowie auch mit den übrigen Arbeiten, die sich beschäftigen mit dem Studium des Zustandsdiagrammes.⁵⁾

¹⁾ l. c.

²⁾ MOISSON, l. c. IV, S. 277.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 185.

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 76 (1912), 201.

⁵⁾ GUERTLER, I, 1 (1912), 977.

Zusammenfassung.

Co_3S_4 und Ni_3S_4 kommen künstlich und, mehr oder weniger rein, natürlich vor. Ihre Struktur ist den Spinellen ähnlich (regulär, Raumgruppe O_h^7). Fe_3S_4 ist aller Wahrscheinlichkeit nach bisher nicht bekannt.

Herrn Professor J. A. GRUTTERINK sei an dieser Stelle unser herzlichster Dank ausgesprochen für die Liebenswürdigkeit, womit er die Untersuchungen ermöglichte, und für das Interesse, das er ihnen entgegenbrachte.

Delft, Mineralogisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Februar 1927.

Über Dreistoffsysteme mit Eisen und Kohlenstoff. I.

Die Phasen „ $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_4\text{C}$ “ und $\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{Fe}_3$, die „physikalische Rückstandsanalyse“.

VON F. SAUERWALD, H. NEUDECKER UND J. RUDOLPH.

Mit einer Tafel.

In vielen Dreistoffsystemen mit Eisen und Kohlenstoff herrscht eine erhebliche Unklarheit über die ternären Phasen mit größerem Gehalt an Kohlenstoff und dem dritten Legierungsbestandteil. Schlüsse auf ihre Zusammensetzung sind beinahe nur aus chemischen Rückstandsanalysen und vereinzelt physikalischen Untersuchungen der eisenreichen Legierungen gezogen worden. Diese Ergebnisse sind außerordentlich widerspruchsvoll und merkwürdigerweise ist kaum versucht worden, die so erschlossene Zusammensetzung ternärer Phasen durch direkte Erschmelzung der betreffenden Phasen zu verifizieren. Meist wurden sogar diese Zusammensetzungen in noch speziellerer Form ohne weitere Begründung als „Doppelcarbide“ aufgefaßt.

In der Tat ist ja nun die experimentelle Behandlung der eisenärmeren Schmelzen dieser Systeme nicht ganz einfach. Wir haben zunächst die experimentellen Möglichkeiten etwas geklärt, besonders in Hinsicht auf die genaue Erschmelzung bestimmter Konzentrationen. Es schien uns zunächst in dem oben genannten Sinne wichtig, die Berechtigung für die verschiedenen „Doppelcarbide“-Formeln durch Erschmelzen der entsprechenden Konzentrationen zu prüfen. Zeigte sich eine homogene Struktur bei denselben, so konnte es sich in der Tat um eine singuläre Phase oder ein Glied einer Mischkristallreihe handeln, über welche Möglichkeiten einige weitere Schmelzversuche zu unterrichten hatten. War der entsprechende Regulus heterogen, so war die Nichtigkeit der entsprechenden Doppelcarbidgeformeln für Raumtemperatur und je nach der Art des Gefügebildes mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit überhaupt nachgewiesen.

Des weiteren schien es uns nicht unzweckmäßig, eine neue Methode für schnelle Auffindung der Zusammensetzung ternärer Phasen, die man etwa als „physikalische Rückstandsanalyse“ bezeichnen könnte, auf ihre Geeignetheit zu untersuchen. Wir dachten nämlich daran, daß man den Regulus irgendeiner Legierung, in dem man die Zusammensetzung der vorhandenen Phasen ermitteln wollte, sehr stark zerkleinern könne, um aus dem entstandenen Pulver die verschiedenen Kristallarten nach ihren verschiedenen physikalischen Eigenschaften zu sondern. Es wäre dann nur noch eine normale Analyse dieser mechanisch-physikalisch getrennten Kristallarten notwendig. Die wesentlichste Voraussetzung für dieses Verfahren, auf deren Zutreffen man durchaus nicht rechnen konnte, ist die, daß eine Zertrümmerung soweit möglich ist, daß die entstehenden Partikelchen in weit überwiegender Menge nur aus jeweils einer Kristallart bestehen. Es hängt diese Möglichkeit naturgemäß von der Art der Legierung ab, bei den hier zu behandelnden Systemen scheint sie, wie unsere Versuche zeigen, gegeben zu sein. Diese Systeme sind für diese Methode ferner deshalb günstig, weil die Trennung der verschiedenen Kristallarten recht weitgehend auf Grund ihrer verschiedenen magnetischen Eigenschaften möglich zu sein scheint.

Wir schritten zunächst zur Untersuchung von Fe—Cr—C-Legierungen und zwar prüften wir die von MURAKAMI¹⁾ aufgestellte Formel des Doppelcarbids „ $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_4\text{C}$ “ nach und wandten auf diese Schmelze, die sich als heterogen erwies, die Methode der „physikalischen Rückstandsanalyse“ an.

Experimentelles.

Wir führten eine Reihe dieser Versuche an Schmelzen durch, die im TAMMANN-Kurzschlußofen in Stickstoffatmosphäre erschmolzen waren. Dabei zeigte es sich, daß es großer Erfahrungen bedarf, um Schmelzen mit bestimmten hohen Kohlenstoffgehalten zu erschmelzen und daß Fehlversuche nicht zu vermeiden sind. Wir bedienten uns bei einer zweiten Versuchsreihe dann eines Vakuumofens nach OBERHOFFER mit einer Heizspirale aus Kohle. Wir konnten hier Kohlenstoffgehalte auf 0,03—0,05% genau erschmelzen. Diese Reihe wurde in Al_2O_3 -Tiegeln erschmolzen, die erstgenannte in MgO -Tiegeln.

¹⁾ *Sc. Reports of the Tohoku Imp. University* Vol. VI, Nr. 3, Sendai 1918.

Die Ausgangsmaterialien der ersten Versuchsreihen waren Holzkohlenroheisen (0,79% Mn, 0,08% P, 0,017% S), Ferrum red., Achesongraphit, Ferrochrom (77,7% Cr, 0,2% Al) und Chromstahl (13% Cr, 0,40% Mn), die der zweiten Reihe entweder Elektrolyt-eisen oder besonders reine KRUPP'sche Stähle, Achesongraphit und Ferrochrom (Nr. I „Thermit“ von GOLDSCHMIDT mit etwa 1% Al u. 1% Si; Nr. II mit 0,41% Mn und 0,19% Si) oder Chrom (GOLDSCHMIDT). Die Menge der dementsprechenden Verunreinigungen wird für die letzten Versuche unten angegeben. Die Kohlenstoffgehalte in den erschmolzenen Legierungen, gelegentlich auch Chrom- und Eisengehalte wurden mit Doppelbestimmungen nachgeprüft.

Die Kohlenstoffbestimmungen bei hohen Chromgehalten sind nicht ganz leicht, es erwies sich der Kunstgriff sehr zweckmäßig, zu der Analysenprobe einen Zuschlag von fein verteiltem Kupfer¹⁾ zu geben. Nach der sofort im Beginn der langsam eingeleiteten Verbrennung erfolgenden Oxydation desselben zu CuO wirkte das entstandene CuO sehr gut als Sauerstoffüberträger. Man vermeidet so die Gefahr der Einschleppung von CO₂, die besteht, wenn man Zuschläge in Form von Oxyden gibt. Die Vollständigkeit der Verbrennung wurde mit Palladiumchlorürlösung und durch nochmalige Verbrennungen nachgeprüft. 25—30 Minuten bei 1150—1200° genügen zur vollständigen Verbrennung.

Die Chrombestimmungen erfolgten nach HEMPEL.²⁾

Ergebnisse.

Versuche zur Erschmelzung einer Phase „Fe₃C · Cr₄C“ (52% Chrom, 42,0% Fe und 6,0% C). Die erste Versuchsreihe, bei der die Analysenergebnisse 5,95% C, 42,3% Fe und 52,1% Cr lieferten, ergab zweifellos eine heterogene Struktur, ebenso die zweite Versuchsreihe mit 5,98% C und 51,9% Cr.³⁾

Ein Schliffbild der letzteren Legierung zeigt Fig. 1 (Taf. 1). Auch schnelle Abkühlung behebt die Heterogenität bei dieser Legierung nicht. Der Regulus ist magnetisch. Also existiert ein Doppelcarbid Fe₃C · Cr₄C mit großer Wahrscheinlichkeit nicht.

¹⁾ Naturkupfer C. KAHLBAUM.

²⁾ Z. anorg. Chem. 3 (1893), 193.

³⁾ Die Einwage war hier so, daß mit 0,24% Al und 0,24% Si gerechnet werden muß, wovon allerdings noch ein Teil zur Desoxydation verbraucht werden dürfte.

Magnetische Analyse der Legierung 52% Chrom, 6,0% C. Das Schliffbild der Legierung läßt mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein von nur zwei Kristallarten in weit überwiegender Menge¹⁾ schließen. Es war möglich, nach Pulverisierung aus 6,71 g unter Verlust von 0,40 g 5,07 g magnetische und 1,26 g praktisch unmagnetische Kristalle nach der achten Fraktion auszusondern. Die Analyse des magnetischen Teiles ergab 5,19% C und 47,10% Cr, die des unmagnetischen Teiles 9,44% C, 68,73% Cr. Die Analysen stimmen mit dem Gesamtgehalt und dem Teilungsverhältnis gut überein. Es ist bemerkenswert, daß bei der magnetischen Analyse einer Legierung mit etwas weniger Kohlenstoff, nämlich mit nur 5,3% C, für den unmagnetischen Teil sehr angenähert dasselbe: 69,2% Cr, 9,0% C gefunden wurde, während für den magnetischen Teil etwas größere Abweichungen: 50,0% Cr, 5,03% C ermittelt wurden.

Erschmelzung der Legierung mit 9,4% C und 68,7% Cr. Um zu ersehen, ob die erhaltenen unmagnetischen Kristalle tatsächlich einer Kristallart entsprechen, wurde die entsprechende Legierung neu erschmolzen. Es wurde im Vakuumofen erhalten eine Legierung mit 9,52% C, 68,0% Cr.²⁾ Es zeigte sich, daß der Regulus ganz überwiegend aus nur einer Kristallart bestand. Eine der nicht zahlreichen Stellen, wo sich noch verhältnismäßig viel Eutektikum findet, ist in Fig. 2 (Taf. 4) festgehalten. Die schwarzen Stellen sind Hohlräume. Geätzt wurde mit Königswasser und dem MURAKAMI'schen Reagens, sowie durch anodische Polarisierung in NaOH. Bei letzteren Ätzungen ist zu bemerken, daß die Ätzwirkung in hochchrom- und kohlenstoffhaltigen Legierungen noch weniger sicher zu sein scheint, als bei denjenigen mit weniger Chrom und Kohlenstoff. Man kann häufiger feststellen, daß besonders bei schwächerer Ätzung ein und derselbe Kristallit bei wiederholten Ätzungen ganz verschieden angegriffen wird. Es bleiben auch immer eine Anzahl Kristallite — aber meist jedesmal andere — ganz un-

¹⁾ Die Ätzung wurde mit Königswasser und dem MURAKAMI'schen Ätzmittel vorgenommen; es wurde weiterhin gefunden, daß man bei anodischer Polarisierung in NaOH ähnliche Ätzwirkungen, wie mit dem MURAKAMI'schen Ätzmittel erzielt. Letztere beiden Ätzmittel greifen beinahe immer unter der Gesamtzahl von Kristalliten einige nicht oder nur teilweise an. Bei den eben genannten Legierungen wurde festgestellt, daß bei wiederholten Ätzungen dies immer andere Kristallite betraf.

²⁾ Verunreinigungen nur sehr gering, da überwiegend Ferrochrom II verwendet wurde.

angegriffen. Nur in zwei Fällen konnte im Gegensatz zu dem Verhalten der eisenreicheren Schmelzen weiterhin auch festgestellt werden, daß gewisse Gruppen von Kristalliten bei wiederholten Ätzungen immer nicht angegriffen wurden. Es dürfte sich in all diesen Fällen um Passivitätserscheinungen handeln, weshalb man aus ihnen nicht etwa auf das Vorhandensein mehrerer Kristallarten schließen darf, ähnliche Beobachtungen machte übrigens auch VON VEGESACK.¹⁾

Auch eine Schmelze mit 69,1% Cr, 21,2% Fe und 8,9% C bestand im wesentlichen aus einer Kristallart, sie war im Stickstoffstrom erschmolzen.

Die diesen Konzentrationen am nächsten liegende multiple Proportion ist diejenige, die $\text{Cr}_{10} \cdot \text{C}_6 \cdot \text{Fe}_3$ entspricht.²⁾ Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß in der gefundenen Kristallart, selbst wenn sie nicht singulär sein sollte, die dieser Formel entsprechende Konfiguration $5\text{Cr}_4\text{C}_2 \cdot 2\text{Fe}_3\text{C}$ eine wesentliche Rolle spielt. Bemerkenswert ist bei dieser Auffassung, daß in derselben zwei einfache Carbide: Fe_3C und das von RUFF³⁾ wahrscheinlichgemachte Cr_4C_2 auftreten.

Der isolierten magnetischen Traktion entspricht keine einfache Formel.

Zusammenfassung.

Es wurde für die Kohlenstoffbestimmung in Legierungen mit hohem Cr- und C-Gehalt fein verteiltes Kupfer als Zuschlag empfohlen.

Es wurde zur Untersuchung von Mehrstoffsystemen die Anwendung einer Untersuchungsmethode, die man als „physikalische Rückstandsanalyse“ bezeichnen kann, vorgeschlagen und in einem Fall als brauchbar erwiesen.

Ein Doppelcarbid der Zusammensetzung „ $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_4\text{C}$ “ existiert mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht.

In hochchrom- und -kohlenstoffhaltigen Schmelzen tritt eine Phase mit 9,4% C und 68,7% Cr auf. Ihre Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel $\text{Cr}_{10}\text{C}_6\text{Fe}_3$, die vielleicht aufgefaßt werden kann als $5\text{Cr}_4\text{C}_2 \cdot 2\text{Fe}_3\text{C}$.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 30.

²⁾ Gefunden: 9,44% C, 68,73% Cr, 21,83% Fe. Berechnet: 9,48% C, 68,50% Cr, 22,02% Fe.

³⁾ RUFF u. FOEHR, Z. anorg. u. allg. Chem. 104 (1918), 27.

Breslau, Technische Hochschule, Lehrstuhl für Metallographie, Materialprüfung, Metallkunde.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1927.



Fig. 7. Legierung 21. 1200 mal vergr.



Fig. 6. Legierung 11. 20 mal vergr.

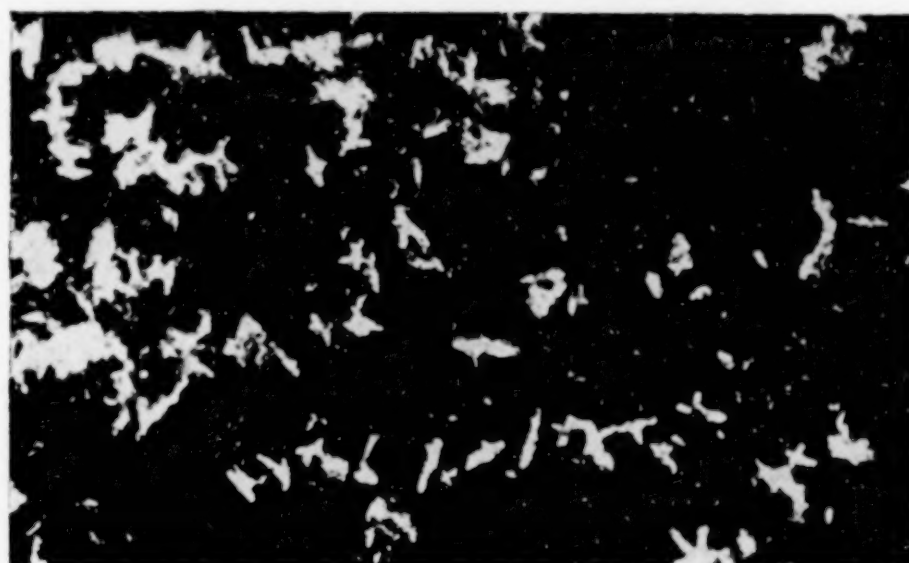


Fig. 8. Legierung 35. 260 mal vergr.

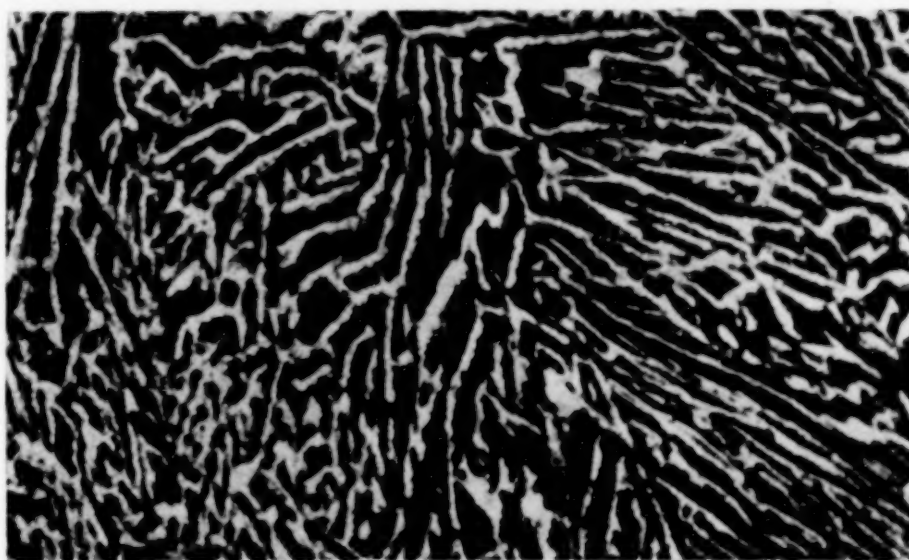


Fig. 9. Legierung 10. 260 mal vergr.

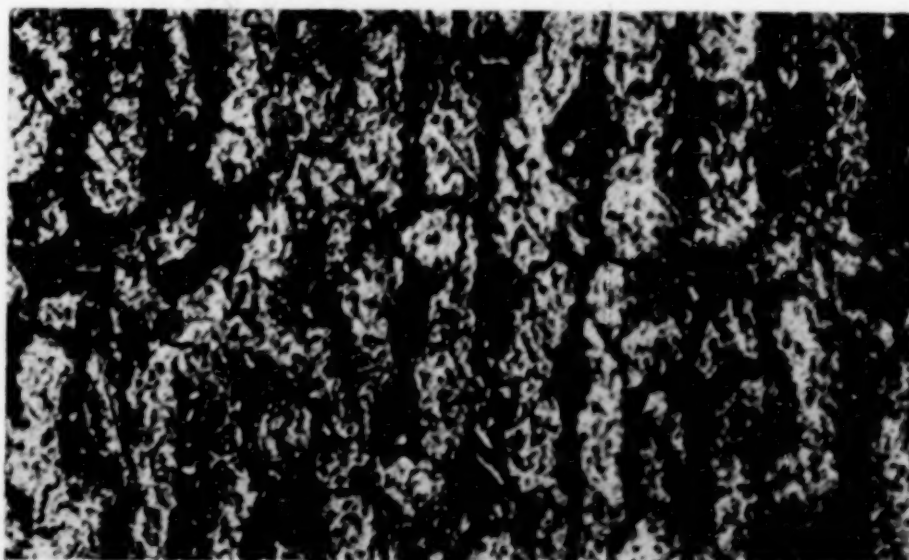
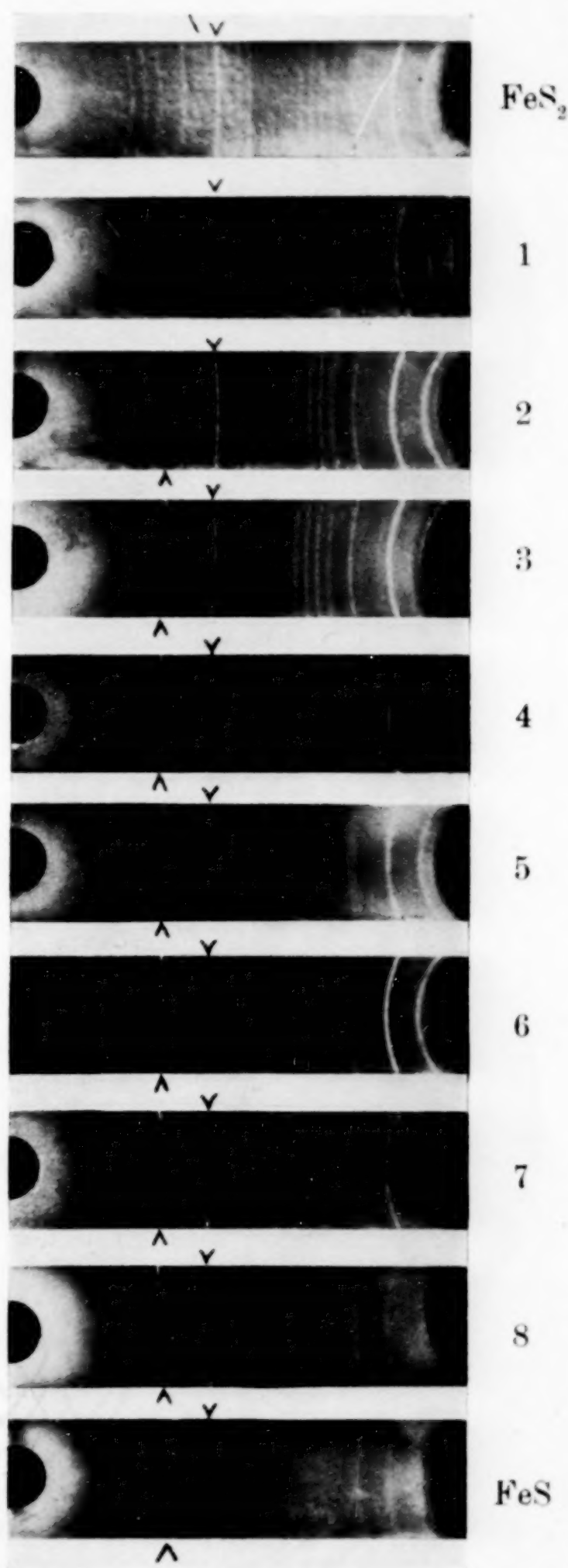


Fig. 10. Legierung 36. 260 mal vergr.





Tafel I.

Übergang von FeS_2 in FeS . Die intensivsten Linien der reinen Substanzen FeS_2 und FeS sind mit Pfeilchen angedeutet. In 8 ist die Pyritlinie nahezu verschwunden.

W. F. DE JONG und H. W. V. WILLEMS.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

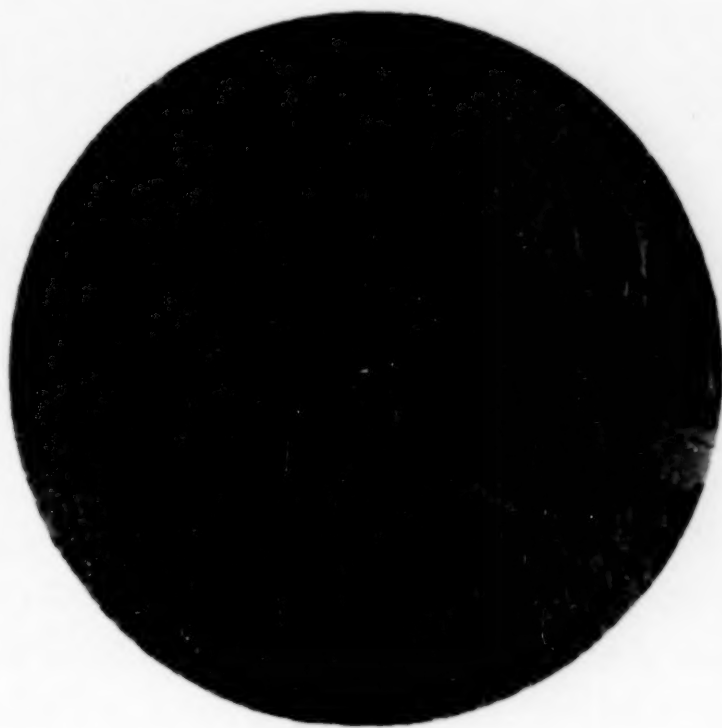


Fig. 1.
52% Cr, 6% C.
Vergr. $\times 160$.

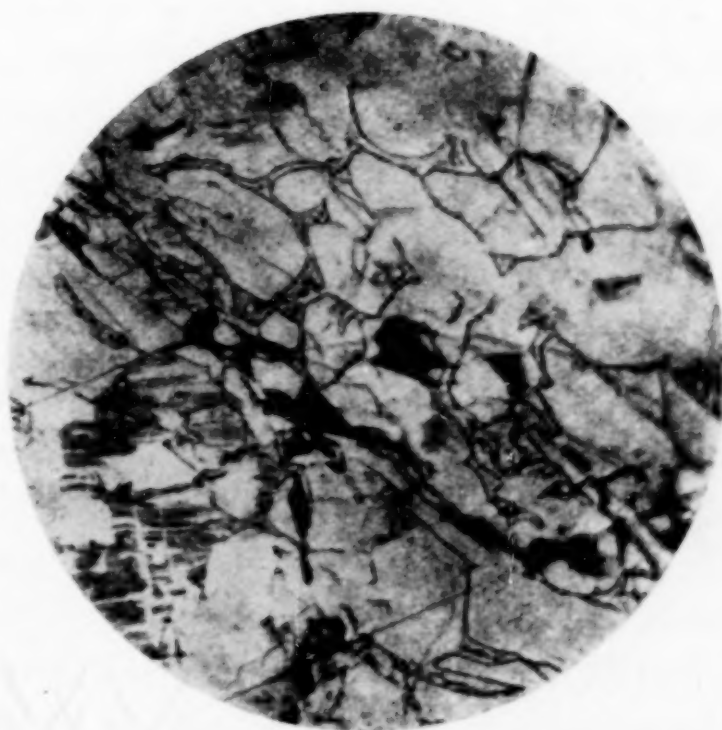


Fig. 2.
68% Cr, 9,52% C.
Stelle mit Anreicherung an Eutektikum.
Vergr. $\times 160$.

F. SAUERWALD, H. NEUDECKER und J. RUDOLPH

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



Zur Erkenntnis der Vanadinsäure.

VON JULIUS MEYER.

(Unter teilweiser Benutzung der Dissertation von ANTON PAWLETTA.)

Mit einer Figur im Text.

Das Vanadinpentoxyd zählt man zu den in Wasser schwerlöslichen Stoffen. Andererseits neigt es aber zur Bildung kolloider Lösungen von merklicher V_2O_5 -Konzentration, die schon lange das Interesse der Chemiker erregt haben. Es ist nun außerordentlich überraschend, daß man das unlösliche Vanadinpentoxyd mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd zu einer wäßrigen Lösung von recht beträchtlicher Konzentration zwingen kann, die je nach dem Vanadinhalt braungelb bis sattgelb aussieht und die infolge der katalytischen Wirkung des Vanadins bald vollständig frei von H_2O_2 ist. Diese merkwürdige lösende Wirkung des H_2O_2 auf V_2O_5 ist zuerst von CAMMERER¹⁾ beobachtet worden; dann hat sich PISSARJEWSKI²⁾ und schließlich vor allem DÜLLBERG³⁾ damit beschäftigt, ohne daß aber einer von ihnen den eigentümlichen Mechanismus dieser ungewöhnlichen Reaktion aufklären konnte.

Mittels der CAMMERER'schen Reaktion ist man also in der erfreulichen Lage, sich trotz der Unlöslichkeit des V_2O_5 wäßrige Vanadinpentoxydlösungen herzustellen, die allerdings von nur begrenzter Lebensdauer sind und die sich schon durch ihre Farbe von den blutroten kolloiden V_2O_5 -Lösungen unterscheiden. Zur Bereitung einer Lösung, die in bezug auf fünfwertiges Vanadin 0,02-n ist, versetzt man 0,01 Mol gleich 1,82 g V_2O_5 in einem Literkolben mit etwa 80 cm³ destilliertem Wasser und mit 20 cm³ MERCK'schem Perhydrol, worauf der Kolben in kaltes Wasser gesetzt wird. Das von uns verwendete V_2O_5 war aus käuflichem Ammoniummetavanadat durch starkes Erhitzen und Abrauchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure dargestellt worden und löste sich in ungefähr einer Stunde auf. In der so entstandenen Lösung zersetzt

¹⁾ Chem.-Ztg. 15 (1890), Nr. 54.

²⁾ Z. phys. Chem. 43 (1903), 173.

³⁾ Z. phys. Chem. 45 (1904), 175.

sich das H_2O_2 infolge des katalytischen Einflusses der V-Salze sehr rasch unter O_2 -Entwicklung und ist nach ungefähr 8 Stunden vollständig verschwunden. Nach dem Auffüllen hat man dann eine gelbe Lösung einer Vanadinsäure, die DÜLLBERG früher als „Hexavanadinsäure, $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ “ bezeichnet hat. Bei unseren Untersuchungen über die sogenannte Pervanadinsäure¹⁾ erhoben sich indessen bei uns starke Zweifel an der Richtigkeit der DÜLLBERG'schen Annahme, die allerdings bisher ziemlich widerspruchlos hingenommen ist. Wir haben uns daher im folgenden mit der Frage beschäftigt, welche chemischen Umsetzungen der geschilderten Auflösung des V_2O_5 durch H_2O_2 zugrunde liegen und in welchem Zustande das gelöste V_2O_5 oder die daraus entstandenen Hydrate sich in der gelben Lösung befinden. Die Beantwortung der zweiten Frage sei hier vorweggenommen.

I. Über den Zustand des gelösten Vanadinpentoxyds.

Sehr bemerkenswert ist die geringe Haltbarkeit der „Hexavanadinsäurelösungen“. Sie werden allmählich trübe und scheiden feinverteiltes V_2O_5 oder ein Hydrat aus. Die Abhängigkeit der Haltbarkeit der Lösungen von der Konzentration geht aus folgender Tabelle 1 hervor, die sich auf Zimmertemperatur bezieht.

Tabelle 1.

Konzentration	0,1	0,05	0,025	0,02	0,01-n.
Haltbarkeit ca.	$\frac{1}{3}$ Tag	3 Tage	10 Tage	30 Tage	einige Mon.

Dieses unbeständige Verhalten weist darauf hin, daß wir es in den sogenannten Hexavanadinsäurelösungen mit Systemen zu tun haben, die nicht stabil sind, sondern sich in einer allmählichen Umwandlung befinden.

Weiterhin fiel uns auf, daß unsere Werte der Leitfähigkeit dieser Lösungen sich erheblich von der DÜLLBERG'schen unterschieden, während die Leitfähigkeitswerte für NaVO_3 und Na_3VO_4 bei uns und bei DÜLLBERG sehr gut übereinstimmten, so daß merkliche Fehler bei den Messungen wohl ausgeschlossen waren. Sehr auffallend war dann noch die Änderung des Leitvermögens der Lösungen innerhalb weniger Stunden. So sank die spezifische Leitfähigkeit einer frisch bereiteten 0,025-n „Hexavanadinsäure“-Lösung bei Zimmertemperatur von $\kappa = 0,002054$ nach 24 Stunden

¹⁾ JUL. MEYER u. A. PAWLETTA, Z. angew. Chem. 39 (1926), 1284; Z. phys. Chem. 125 (1927), 49.

auf $\kappa = 0,001951$; diejenige einer 0,02-n-Lösung von 0,001649 auf 0,001626.

Auch der Übergang der Farbe der Lösungen von Braunrot nach Gelb beim Verdünnen von 0,05-n und 0,01-n, eine Veränderung, die sich nicht allein auf die Intensität, sondern auch auf den Charakter der Farbe erstreckte, wies auf eine allmählich vor sich gehende Veränderung in der Konstitution des gelösten Stoffes, der Vanadinsäure, hin.

Die Tatsache, daß sich Lösungen gleicher Vanadinkonzentration und gleicher Vorgeschichte in ihrer Leitfähigkeit häufig merklich voneinander unterscheiden, deutet ebenfalls darauf hin, daß sich ein und dasselbe Vanadinsäure-Wassersystem in verschiedenen Phasen der Umwandlung befindet. Es ist demnach wohl sicher, daß die CAMMERER'schen Lösungen keinem Gleichgewichtszustand entsprechen, sondern sich so lange in einer Umwandlung befinden, bis das Vanadinpentoxyd wieder ausgeschieden ist. Somit sind wir gezwungen, die DÜLLBERG'sche Annahme der echten Lösung einer Hexavanadinsäure abzulehnen.

An anderer Stelle haben wir¹⁾ nachgewiesen, daß sich aus dem ursprünglichen V_2O_5 durch H_2O_2 eine unzweifelhaft echte kristalloide Lösung der gut leitenden peroxydierten Orthovanadinsäure, $H_3[V(O_2)O_3]$ bildet, die dann unter Abspaltung von O_2 in die erheblich weniger gut leitende sogenannte „Hexavanadinsäure“ übergeht. Diese schließlich wandelt sich in die schwach leitende, kolloide Phase des V_2O_5 um. Für die Annahme einer Übergangsstufe zwischen kristalloider und kolloider Lösung läßt sich ein Teil des bisherigen Beobachtungsmaterials auswerten, z. B. die Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen. Obwohl V_2O_5 nach EPHRAIM²⁾ im Wasser nur als Kolloid löslich ist, hat W. BILTZ³⁾ bereits im Jahre 1904 festgestellt, daß hier der Dispersitätsgrad des V_2O_5 die Grenze der ultramikroskopischen Auflösbarkeit unterschreitet. Neuerdings ist die Untersuchung der Löslichkeit des V_2O_5 wieder aufgenommen worden. Nach WEGELIN⁴⁾ lösen sich im Liter Wasser 0,91 g V_2O_5 , nach FREUNDLICH und LEONHARDT⁵⁾ 0,45 g, nach OSTERMANN⁶⁾ 0,0077—0,0020 g, und nach GESSNER⁷⁾ 0,9—1,25 g.

¹⁾ Z. phys. Chem. 125 (1927), 49.

²⁾ Anorgan. Chem., Dresden, 2. Aufl. S. 374.

³⁾ Nachr. Gött. Ges. Wiss. 1904, 1.

⁴⁾ Kolloid-Zeitschr. 14 (1914), 65.

⁵⁾ Kolloidchem. Beihefte 7 (1915), 172.

⁶⁾ Wiss. u. Industrie 1 (1922), 17.

⁷⁾ Kolloidchem. Beihefte 19 (1924), 217.

Die auffällig kleinen Werte von OSTERMANN fallen heraus, da nach GESSNER der Zeiteinfluß von OSTERMANN nicht genügend beachtet worden ist. Nach den sehr sorgfältigen Messungen GESSNER's und auch WEGELIN's entspricht also einer Lösung bis zur Konzentration von 0,00989—0,0139, im Durchschnitt also 0,01-n in bezug auf Vanadin, einem rein molekularen Lösungszustand des V_2O_5 .

Ist ferner die Annahme richtig, daß man bei ausreichender Zeit und bei gleicher Verdünnung zum selben Gleichgewichtszustand kommt, einerlei, ob man vom V_2O_5 -Hydrosol durch Ultrafiltration oder ob man vom System $[V_2O_5 + H_2O_2]$ ausgeht, dann darf man auch eine angemessene Übereinstimmung zwischen den Leitfähigkeitswerten derartiger Lösungen erwarten, wie sie auch folgende Zusammenstellung tatsächlich zeigt:

1. Werte nach GESSNER:

Tabelle 2.

Lösung Nr.	g V_2O_5 i. Lit.	n	Spezif. Leitf.	Molare Leitf.
24	0,268	0,002945	$3,12 \cdot 10^{-4}$	106
25	0,275	0,003022	$3,25 \cdot 10^{-4}$	107,3
15	0,438	0,004813	$4,94 \cdot 10^{-4}$	102,6
21	0,552	0,006066	$6,19 \cdot 10^{-4}$	101,9
26	0,900	0,00989	$9,39 \cdot 10^{-4}$	94,94

2. Werte nach OSTERMANN:

a) Ultrafiltrat des Hydrosols A, durch Aufkochen von „Pervanadinsäure“ bereitet: 0,44 g/Liter = 0,004835-n; $\kappa = 4,83 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda = 99,83$.

b) Ultrafiltrat des Hydrosols B, nach W. BILTZ bereitet: 0,155 g/Liter = 0,001358-n; $\kappa = 1,27 \cdot 10^{-4}$; $\Lambda = 93,64$.

Die Leitfähigkeitswerte der von uns selbst aus Vanadinpentoxyd mittels Wasserstoffperoxyd erhaltenen sogenannten „Hexavanadinsäurelösungen“ sind in Tabelle 3 enthalten, in der v die Äquivalentverdünnung in Litern ist.

Tabelle 3.

Nr.	v	κ	Λ	Nr.	v	κ	Λ
1	2000	0,00007294	145,9	6	50	0,001626	81,3
2	1000	0,0001261	126,1	7	40	0,001951	78,0
3	500	0,0002406	120,3	8	20	0,003373	67,5
4	200	0,0005318	106,4	9	10	0,005577	55,8
5	100	0,0009562	95,6				

Alle drei Untersuchungen zeigen demnach in bezug auf die Leitfähigkeit eine recht befriedigende Übereinstimmung, und daraus

ergibt sich, daß man zu denselben Gleichgewichtszuständen kommt, unabhängig davon, ob man ein V_2O_5 -Hydrosol durch Ultrafiltration in eine molekulare Lösung verwandelt oder ob man festes V_2O_5 mittels H_2O_2 zur Lösung zwingt. Hierdurch verliert aber die DÜLLBERG'sche „Hexavanadinsäure“ die Berechtigung einer Sonderstellung. Aus alledem dürfen wir schließen, daß die molekulare Lösung des V_2O_5 in Wasser unterhalb der Konzentrationen $n/0,01$ einen Gleichgewichtszustand und eine echte Lösung darstellt. Dies wurde übrigens auch durch die makroskopische Beobachtung der Trübungs- und Ausflockungsgrenzen der „Hexavanadinsäurelösungen“ bestätigt, die sich zu 0,01-n bis 0,02-n ergaben. Daß das System unterhalb dieser Grenze kristalloiden Charakter besitzt, geht auch daraus hervor, daß derartige Lösungen ihre Leitfähigkeit nicht ändern, wenn sie mit H_2O_2 behandelt und dann von diesem wieder befreit werden.

Für konzentriertere Lösungen der sogenannten Hexavanadinsäure ist die Annahme von Übersättigungserscheinungen notwendig. Denn es stellt sich meistens nach kurzer Zeit, schneller noch durch Temperaturerhöhung, der zur jeweiligen V_2O_5 -Konzentration gehörige Gleichgewichtszustand zwischen dem molekular und dem dispers gelösten V_2O_5 her. Wenn die Verdünnung der konzentrierten Lösung sofort nach der Zersetzung des H_2O_2 vorgenommen wird, so erfolgt die Aufhebung des übersättigten Zustandes ohne Ausscheidung von V_2O_5 .

Aus alledem geht hervor, daß der innere Zustand einer Vanadinsäurelösung trotz gleicher äußerer Bedingungen verschieden sein kann. Bei Angabe der Leitfähigkeitswerte einer derartigen Lösung muß man demnach zur genaueren Definition derselben nicht nur ihre augenblickliche Konzentration, sondern auch ihre Vorgeschichte, ihr Alter und die Art ihrer Zubereitung, ihre Temperatur usw. angeben.

Aus dem vorhergehenden ergibt sich, daß wir es in der CAMMERER'schen Lösung kaum mit einer Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17}$, zu tun haben und es erhebt sich die Frage nach der Art und Konstitution der in diesen wäßrigen Lösungen enthaltenen Auflösungsprodukte des V_2O_5 . Wir wollen den molekulargelösten Anteil als „Isopolyvanadinsäure“ bezeichnen, um dadurch die Schwierigkeit einer eindeutigen Definition und den Unterschied von der bisherigen Auffassung ihrer Konstitution hervorzuheben. Die Beweisführung DÜLLBERG's für die Richtigkeit der Formel $H_4V_6O_{17}$

ist nicht ganz stichhaltig, wie schon die Leitfähigkeitsschwankungen dieser Lösungen in Abhängigkeit von ihrer Vorgeschichte beweisen. Denn diese Schwankungen verraten die Umwandlung der gelösten Säure innerhalb der Lösung und damit die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes zwischen mehreren Säuretypen. Sodann ignoriert DÜLLBERG viele kristallisierte Vanadate, deren Basengehalt unterhalb des Verhältnisses $\text{Me}:\text{V} = 1:1$ liegt und die bei den Hexavanadaten nicht unterzubringen sind. Auch die Deutung der DÜLLBERG'schen Neutralisationskurven der schwachen Hexavanadinsäure macht große Schwierigkeiten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich das Bild der Neutralisationskurven unter veränderten Versuchsbedingungen erheblich verändert. Auch GESSNER spricht sich für die Möglichkeit des Auftretens mehrerer kondensierter Vanadinsäuren in den vorliegenden Lösungen aus.

Daß wir es bei den „Isopolyvanadinsäuren“ mit größeren Komplexen zu tun haben, zeigt die Beobachtung von JUL. MEYER und A. PAWLETTA, daß die Einwirkung von Schwefelsäure auf diese Vanadinsäurelösungen nicht augenblicklich erfolgt, sondern längere Zeit in Anspruch nimmt. Denn die sattgelbe Isopolyvanadinsäurelösung wird durch H_2SO_4 nicht momentan entfärbt, sondern erst im Verlaufe mehrerer Minuten in die blaßgelbe Lösung des Vanadansulfats, $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$, verwandelt. Im engsten Zusammenhange mit dieser Zeitreaktion steht dann die Beobachtung, daß die bekannte Rotbraunfärbung der schwefelsauren Vanadinsäurelösungen durch H_2O_2 nicht sofort eintritt, sondern erst nach Ablauf der soeben erwähnten Zeitreaktion. Die Aufspaltung der komplizierteren Isopolyvanadinsäuremolekel in die einfachen Moleküle erfordert eben eine gewisse Zeit.

Einen Einblick in die Konstitution der Isopolyvanadinsäure haben wir durch Beobachtung der Farbänderungen und der Leitfähigkeitswerte der Systeme [Isopolyvanadinsäure + H_2SO_4] und [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] erhalten können.

Die Verfolgung der Farbverhältnisse der vanadinsäurehaltigen Lösungen und ihre Änderungen unter dem Einflusse von Säuren und Wasserstoffperoxyd hat uns schon bei unserer Untersuchung über die sogenannte Pervanadinsäure, HVO_4 erkennen lassen, daß die bekannte rotbraune Färbung mit H_2O_2 zum Nachweis von Vanadin in schwefelsauren Lösungen nicht auf die Bildung von HVO_4 , sondern auf das Auftreten eines Peroxovanadansalzes, $[\text{V}(\text{O}_2)]_2(\text{SO}_4)_3$ mit kationischem Vanadin zurückzuführen ist. Im weiteren Ausbau

dieser Erkenntnis glauben wir nun die weitere Annahme durchführen zu können, daß die Vanadinsäuren und vanadinsauren Salze, in denen das fünfwertige Vanadin nur als Anion vorliegt, durchweg ungefärbt sind, während die Vanadinsalze mit fünfwertigem Vanadin als Kation gelb bis rot gefärbt sind. Tatsächlich sind ja auch die Anionen VO_3' , VO_4''' und $\text{V}_2\text{O}_7''''$ sowohl in wäßrigen Lösungen, wie auch in Form von festen Salzen durchweg farblos. Im Gegensatz dazu weisen die Vanadansalze VOCl_3 , $(\text{VO})_2(\text{SO}_4)_3$ usw. ausgesprochene gelbe bis rotbraune Farben auf. Wenn nun also Vanadinsäuren, wie z. B. unsere Isopolyvanadinsäure gelb gefärbt sind, so dürfte diese Färbung darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des fünfwertigen Vanadins eben nicht als Anion vorhanden ist, sondern basische Funktionen ausübt, daß wir es also mit einem Vanadansalz einer Vanadinsäure zu tun haben. Die sogenannten Isopolyvanadinsäuren, die ja gelbe Lösungen liefern und auch im festen Zustande als V_2O_5 oder als $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gelb bis orangegelb gefärbt sind, besitzen also nach unserer Anschauung als Vanadovanadate salzartigen Charakter.

Ein derartiges zwitterhaftes Verhalten ist bei der Vanadinsäure nur deshalb möglich, weil sie eine sehr schwache Säure ist und darf auch bei anderen schwachen Säuren oder schwachen Basen erwartet werden. Wir können unsere Anschauung noch an zwei Beispielen belegen.

Das sechswertige Chrom ist als Anion, z. B. in den Chromaten, gelb gefärbt, als kationischer Bestandteil aber, z. B. im Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , ausgesprochen rotbraun. Die rotbraune Farbe der Bichromsäure und der anderen Isopolychromsäuren ist dann darauf zurückzuführen, daß diese Verbindungen salzartigen Charakter mit gelbem anionischem und rotbraunem kationischem sechswertigem Chrom besitzen. Die rotbraune Farbe des gelösten Chromsäureanhydrids, CrO_3 , erklärt sich so durch die Anwesenheit von Chromylchromat, $\text{CrO}_2 \cdot \text{CrO}_4$. In völliger Übereinstimmung mit diesem Gedanken läßt sich auch die rotbraune Farbe der Verbindungen zwischen Chromsäureanhydrid und konzentrierter Schwefel- und Selensäure¹⁾ erklären. Auch hier bilden sich Chromylsulfate, bzw. Chromylselenate.

Ein vielleicht noch interessanteres Beispiel für unsere These bietet das Selendioxyd, das bekanntlich in farblosen Kristallen auftritt, aber einen gelbgrünen Dampf liefert, der beim Abkühlen

¹⁾ JUL. MEYER u. V. STATECZNY, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 1.

wieder zu farblosen Kristallnadeln erstarrt. Die wohl gelegentlich geäußerte Vermutung, daß die gelbgrüne Farbe des Selen-dioxyddampfes auf eine thermische Dissoziation in Sauerstoff und elementares dampfförmiges, gefärbtes Selen zurückzuführen sei, ist wenig wahrscheinlich. Außerdem stellen JUL. MEYER und M. LANGNER¹⁾ fest, daß sich das feste farblose SeO_2 im zugeschmolzenen Kapillarrohr unter Druck zu einer orangegelben Flüssigkeit niederschmelzen läßt, die beim Abkühlen wiederum farblos erstarrt. Noch interessanter sind aber die Lösungserscheinungen des Selen-dioxyds, das in Wasser und Alkalien sich farblos auflöst. In konzentrierter Schwefel- und Selensäure aber geht es vor allem in der Hitze gelb in Lösung, um beim Erkalten an Intensität zu verlieren. Als Säure und als Anion ist das Selendioxyd demnach farblos, als basischer Bestandteil aber gelb gefärbt, da in den konzentrierten Schwefel- und Selensäurelösungen höchstwahrscheinlich ein Selenylsulfat, $\text{SeO} \cdot \text{SO}_4$, und ein Selenylselenat, $\text{SeO} \cdot \text{SeO}_4$, vorliegt, die dem ebenfalls gelblichen Selenylchlorid, SeOCl_2 , entsprechen. Wenn das farblose Selendioxyd nun eine orangegelbe Schmelze liefert, so darf man wohl annehmen, daß darin ein Selenylselenit, $\text{SeO} \cdot \text{SeO}_3 = (\text{SeO}_2)_2$, vorliegt und möglicherweise ist eine derartige bimolekulare Verbindung auch im Selendioxyddampf enthalten und verleiht diesem die gelbgrüne Farbe.

Diese Betrachtungen am Chromtrioxyd und am Selendioxyd bestätigen also in sehr erwünschter Weise unsere Annahme, daß wir es in der Isopolyvanadinsäure mit größeren Molekeln von salzartiger Struktur zu tun haben, in denen das fünfwertige Vanadin sowohl als farblose Säure als auch als gefärbte Base auftritt.

Unsere Annahme wird aber auch noch durch Untersuchungen der Leitfähigkeit im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] bestätigt und ergänzt. Versetzt man nämlich eine reine Isopolyvanadinsäurelösung mit etwas reinem Wasserstoffperoxyd, so steigt ihr Leitvermögen mit der Zeit an, um nach Durchlaufen eines Maximums allmählich wieder zum niedrigen Anfangswert zurückzukehren. Hiermit gehen die Änderungen der Farbe parallel, indem die sattgelbe Farbe der ursprünglichen Isopolyvanadinsäurelösung allmählich heller wird, um zugleich mit dem Leitfähigkeitsmaximum durch ein Farbminimum hindurchzugehen. Von nun an geht die Farbe mit sinkender Leitfähigkeit in Rot über, das dann allmäh-

¹⁾ Berl. Ber. 60 (1927), 285.

lich wieder sattgelb wird, womit auch wieder das ursprüngliche Leitvermögen erreicht ist. Beachtenswert ist, daß der H_2O_2 -Gehalt während dieser Änderungen immer geringer wird und daß der ursprüngliche H_2O_2 -freie Zustand der Isopolyvanadinsäurelösung zum Schluß wieder hergestellt ist.

Die Leitfähigkeit des Systems [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] hängt demnach von zwei Veränderlichen ab, von der Zeit und von der H_2O_2 -Konzentration.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurden in 11 Versuchsreihen jedesmal 50 cm³ einer 0,02-n. Isopolyvanadinsäurelösung, die nach CAMMERER hergestellt war, mit wechselnden Mengen H_2O_2 gemischt und mit dest. Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt, so daß die Lösung in bezug auf Vanadin stets 0,01-n. waren. Die Anfangskonzentration an H_2O_2 lag zwischen 0,002 und 0,706-n, so daß das Mischungsverhältnis V : H_2O_2 von 1 : 0,1 bis 1 : 35,3 stieg. Die Elektroden der Leitfähigkeitsgefäße bestanden aus Platin, obwohl dieses Metall die katalytische Zersetzung des H_2O_2 beschleunigt. Indessen war dies nicht weiter störend, da der H_2O_2 -Gehalt der Lösungen zu bestimmten Zeiten durch Titration gegen $KMnO_4$ bestimmt wurde. Aus unserem Beobachtungsmaterial sei hier die Versuchsreihe 6 wiedergegeben, bei der das Anfangsverhältnis V : H_2O_2 = 1 : 2,7 war. Unter *a* steht die Nr. der Messung, die zur Zeit *b* vorgenommen wurde, *c* ist die gefundene spezifische Leitfähigkeit κ , *d* das zur Zeit *b* titrimetrisch bestimmte Verhältnis V : H_2O_2 und unter *e* finden wir schließlich die zu dieser Zeit beobachtete Farbe der Lösung.

Tabelle 4. (Versuchsreihe VI.)

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
	Min. Sek.					Min. Sek.			
1	— —	0,0009562	1 : 2,7	sattgelb	12	28 —	0,002870		
2	— 45	0,001659			13	31 50	0,002767	1 : 2,0	
3	2 25	0,002035	1 : 2,6		14	37 20	0,002395	1 : 1,9	
4	3 30	0,002284			15	39 20	0,002057		
5	5 50	0,002585	1 : 2,52		16	42 05	0,002010		
6	7 55	0,002778			17	47 30	0,001524	1 : 1,6	
7	9 55	0,002928	1 : 2,43		18	51 30	0,001240		
8	14 20	0,003150			19	55 30	0,001183		
9	16 10	0,003176	1 : 2,2	hellste	20	69 30	0,001118		
				Gelbfärb.	21	94 —	0,001015	1 : 0,63	
10	18 10	0,003112	1 : 2,15	Beginn d.	22	123 —	0,009972	1 : 0,45	
				Rotfärb.	23	20 Std.	0,0009658	1 : 0	
11	20 30	0,003095							Gelbfärb. wie in 1.

JUL. MEYER und A. PAWLETTA haben die 11 Versuchsreihen, die in Fig. 1 graphisch wiedergegeben sind, in ihrer Untersuchung über die sogenannte Pervanadinsäure eingehend erörtert und gezeigt, daß dem Maximum der Leitfähigkeit und damit zugleich dem hellsten Farbton das Auftreten einer peroxydierten Orthovanadinsäure, $H_3[V(O_2)O_3] = H_3VO_5$, entspricht.

Die Kurve VI, deren Zahlen wir in Tabelle 4 wiedergegeben haben, lehrt uns, daß auch die Bildung der hellgelben Peroxovanadinsäure eine gewisse Zeit erfordert. Diese langsame Bildung ist wiederum ein Beweis dafür, daß das Ausgangsmolekül, die Isopolyvanadinsäure, ein größeres Molekülaggregat ist, dessen Aufspaltung in Einzelmoleküle Zeit erfordert. Von Wichtigkeit ist nun die Beantwortung der Frage nach der Rotfärbung, die nach dem Leitfähigkeitsmaximum mit fortschreitender Zersetzung der Peroxovanadinsäure in der Lösung auftritt. Die Orthovanadinsäure ist farblos. Die peroxydierte Orthovanadinsäure ist infolge der Farbvertiefung durch Peroxogruppe $-\text{O}_2-$ schwach gelb gefärbt.

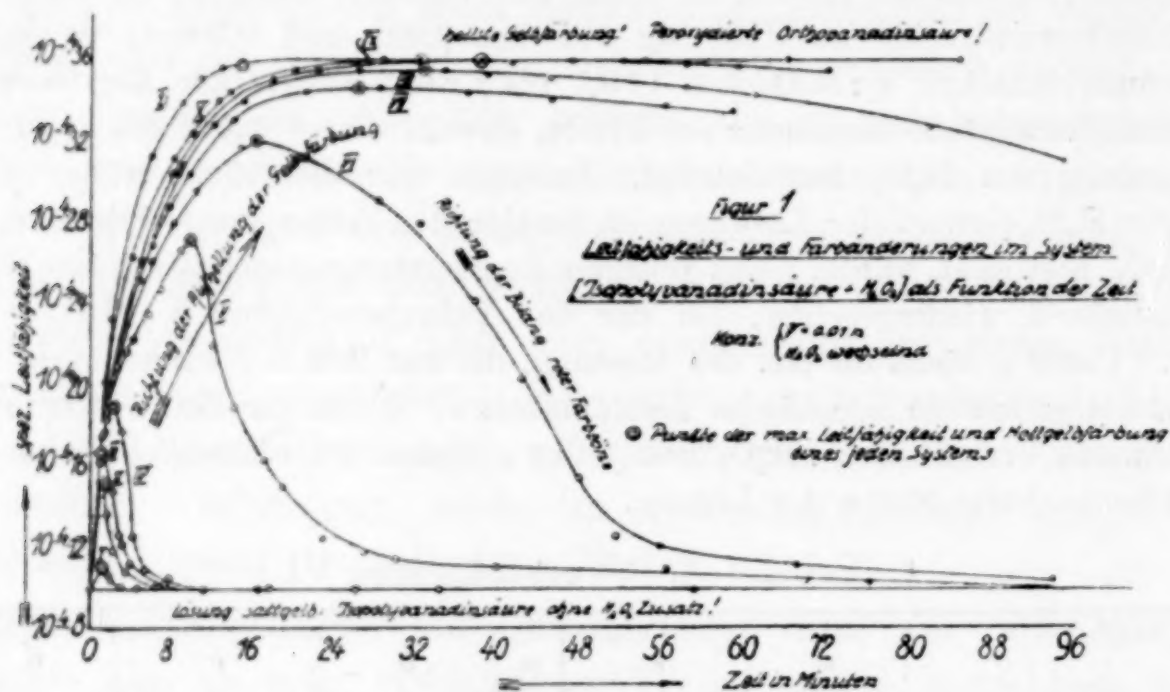


Fig. 1.

Die beobachtete Rotfärbung kann also weder von der Ortho- noch von der Peroxo-Orthovanadinsäure herrühren. Wie andererseits JUL. MEYER und A. PAWLETTA bei der Untersuchung des Systems [Isopolyvanadinsäure + H_2SO_4 + H_2O_2] zeigen konnten, ist die Verbindung $[\text{V}(\text{O}_2)]_2(\text{SO}_4)_3$, die wir dort als das färbende Prinzip der bekannten Vanadinsäure-Wasserstoffperoxydreaktion erkannt hatten, ebenfalls rot und außerdem in jenem System durch ein Minimum der Leitfähigkeit ausgezeichnet. Wenn das fünfwertige Vanadin als Kation auch nur gelb gefärbt ist, wie wir früher gesehen haben, so ist das peroxydierte Vanadankation infolge der farbvertiefenden Wirkung der Peroxogruppe rot bis rotbraun gefärbt. Die vorübergehende Rotfärbung unserer Lösung rührt also zweifellos davon her, daß das fünfwertige Vanadin als peroxydiertes Kation auftritt. Wenn das Vanadin aber in unserer Lösung sowohl als Kation als auch als Anion auftritt, so muß die rote Farbe von einer salzartigen Ver-

bindung beider herrühren. Die Konstitution dieser peroxydierten Vanadinverbindung fällt ferner mit derjenigen der ihr zugrunde liegenden peroxydfreien sattgelben Isopolyvanadinsäure zusammen; das heißt aber: die Isopolyvanadinsäure hat das fünfwertige Vanadin ebenfalls als Anion und als Kation, sie besitzt salzartige Struktur.

Ein weiterer Beweis für diesen Salzcharakter läßt sich schließlich aus der Tatsache ableiten, daß der Übergang der angeröteten peroxydierten Lösung in die hellgelbe Peroxo-Orthovanadinsäure, H_3VO_5 , bei erneutem ausreichendem Zusatz von H_2O_2 nicht augenblicklich erfolgt, sondern erhebliche Zeit erfordert. Nun ist aber aus der Untersuchung von JUL MEYER und A. PAWLETTA über die sogenannte Pervanadinsäure bekannt, daß die Zeitreaktion von Lösungen mit Vanadinsäure auf eine Umwandlung der kondensierten Isopolyvanadinsäure im Sinne einer Hydratisierung und Ionisierung zurückzuführen ist. Wenn also die rote Lösung auf dem absteigenden Aste der Kurve VI in Fig. 1 bei der Umsetzung mit überschüssigem H_2O_2 ebenfalls der Zeitreaktion unterworfen ist, so muß ihr Zustand dem der kondensierten Molekel der sattgelben Isopolyvanadinsäure entsprechen. Da ferner die Rotfärbung ein fünfwertiges Vanadinkation voraussetzt, so muß die Molekel der Isopolyvanadinsäure salzartige Struktur besitzen.

Wenn nun auch die Isopolyvanadinsäure als Vanadanvanadat zu betrachten ist, so können wir über die Größe dieses Moleküls doch noch nichts aussagen. Wahrscheinlich gibt es aber Isopolyvanadinsäuren von verschiedener Molekülgröße, vielleicht mit allmählichen Übergängen ineinander. Darauf deuten die komplizierten sauren Vanadate hin, die durchweg gelb bis rotgelb gefärbt sind, die also einen Teil des fünfwertigen Vanadins als Base besitzen. Derartige gelbgefärbte höhere Salze leiten sich von den hypothetischen Säuren $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{H}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ und $\text{H}_4\text{V}_6\text{O}_{17}$ ab, die vielleicht sämtlich nebeneinander und möglicherweise auch noch mit anderen Vanadinsäuren zusammen in den Isopolyvanadinsäurelösungen auftreten. In welchem Verhältnis nun die vier bzw. sechs Vanadinatome in diesen Säuren und ihren Salzen als Anion und Kation auftreten, läßt sich bisher nicht angeben. Wir können nur sagen, daß die sogenannten sauren Vanadate nach unseren Darlegungen als Alkalinanvanadate, als Erdalkalinanvanadate usw. aufzufassen sind. Wegen des leichten Funktionswechsels des fünfwertigen Vanadins vom Kation zum Anion und umgekehrt dürfte es kaum möglich sein, diese Salze auf bestimmte Typen zurück-

zuführen. Beim Ansäuern bilden sich dann zuerst die reinen Vanadanvanadate, die mit unseren Isopolyvanadinsäuren identisch sind und je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Molekülgröße haben können. In konzentrierteren und gealterten Lösungen kommt man zu höhermolekularen Gebilden, die schließlich der ultramikroskopischen Beobachtung und selbst dem unbewaffneten Auge zugänglich sind. Zum Schluß scheidet sich aus der Lösung Vanadinpentoxyd aus.

II. Über den Mechanismus der Auflösung von V_2O_5 durch H_2O_2 .

Wir kommen nun zu der Frage, in welcher Weise das Wasserstoffperoxyd eigentlich das feste Vanadinpentoxyd anzugreifen und aufzulösen vermag und auf welchem chemischem Wege es daraus nach seiner eigenen Zerstörung Vanadanvanadate von molekularer Größe bildet. Die Bildung peroxydierter Vanadinverbindungen spielt dabei zweifellos eine wichtige Rolle, indem sich aus dem schwach basischen V_2O_5 und dem sehr schwach sauren H_2O_2 zuerst die Peroxo-Orthovanadinsäure bildet, die auffallend stark und wasserlöslich ist. Der hohe Dissoziationsgrad der Peroxosäure geht aus ihren Leitfähigkeitswerten hervor, die mit denen der ebenfalls dreibasischen Phosphorsäure nicht nur nahe zusammenfallen, sondern sie bei höheren Konzentrationen sogar übertreffen. Die Leitfähigkeitswerte der Tabelle 5 beziehen sich auf 25°. Die Vergleichswerte der Phosphorsäure sind den Messungen verschiedener Forscher entnommen und machen vor allem bei den höheren Konzentrationen keinen Anspruch auf allzu große Genauigkeit. Als Wert des Leitvermögens der Peroxosäure wurde das maximale Leitvermögen genommen, das im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] beobachtet wurde. Die Begründung für diese Auswahl liegt in der berechtigten Annahme, daß in diesem maximalen Punkte die gesamte Vanadinsäure peroxydiert ist und daß das H_2O_2 selbst ein nur unmerkliches Leitvermögen besitzt.

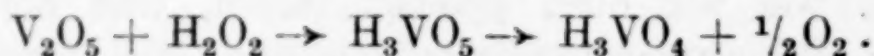
Tabelle 5.

Konzentration	Spezif. Leitfähigk.	Molekulare Leitf.	Molek. Leitf. der H_3PO_4
0,0002	0,00007378	368,9	367
0,0005	0,0001842	368,4	—
0,001	0,0003673	367,3	352,2
0,002	0,0007317	365,8	312
0,005	0,001808	361,6	258,4
0,01	0,003551	355,1	222
0,02	0,006816	340,8	—
0,025	0,008345	333,8	—
0,05	0,01534	306,8	133

Die auffallende Stärke der Peroxo-Orthovanadinsäure dürfte für den Lösungsprozeß des V_2O_5 durch H_2O_2 von wesentlicher Bedeutung sein. Denn bekanntlich ist das Komplexbildungsvermögen der Säuren um so geringer, je größer ihr elektrolytisches Dissoziationsvermögen ist. Dagegen hat die sehr schwache Vanadinsäure, die im molekularen Zustande immerhin noch eine gewisse Löslichkeit besitzt, wie wir oben gesehen haben, eine ausgesprochene Neigung zur Bildung kondensierter Moleküle. Mit der Größe dieser Vanadinmoleküle sinkt aber auch ihre Löslichkeit; denn je größer der Komplex, desto geringer scheint die Löslichkeit im Wasser zu werden. Die Peroxo-Orthovanadinsäure hingegen hat wegen ihres starken elektrolytischen Dissoziationsvermögens nur geringe Komplexbildungstendenz und lagert vor allem nicht gleichartige Moleküle zu Isopolysäuren an. Die Peroxo-Orthovanadinsäure besitzt also im Gegensatz zu der gewöhnlichen Vanadinsäure kein Polymerisationsvermögen. Wegen der großen Neigung zur Dissoziation besitzt die Peroxosäure auch eine bedeutende Löslichkeit in Wasser, vor allem gegenüber der Löslichkeit der gewöhnlichen Vanadinsäure, selbst im molekularen Zustande. Damit ist also die Auflösung des festen V_2O_5 durch H_2O_2 auf die Bildung der löslichen, stark dissoziierten monomolekularen Peroxo-Orthovanadinsäure, H_3VO_5 , zurückzuführen. Wie aus dem steil ansteigenden Aste und aus der Lage des Maximums der Kurven in Fig. 1 hervorgeht, wandelt sich bei Gegenwart von genügenden Mengen Wasserstoffperoxyd das gesamte Vanadinpentoxyd in ziemlich kurzer Zeit restlos in die Peroxosäure um. Diese Säure besitzt, wie wir früher zeigen konnten, eine hellgelbe Farbe, und das Maximum der Leitfähigkeit, das nach unsern Darlegungen ja auch einem Maximum der Konzentration an dieser Verbindung entspricht, weist auch tatsächlich in Übereinstimmung damit die schwächste Gelbfärbung auf.

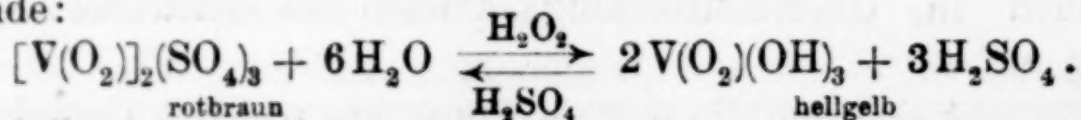
Es erhebt sich nun die weitere Frage, aus welchen Gründen und auf welchen Wegen sich die Peroxo-Orthovanadinsäure in die Isopolyvanadinsäure unter vorübergehender Rötung verwandelt. Wie alle Persäuren ist auch die Peroxyvanadinsäure vor allem in wäßriger Lösung sehr unbeständig und sucht wieder in die gewöhnliche Vanadinsäure überzugehen. Während aber die meisten Persäuren bei dieser Umsetzung Wasserstoffperoxyd liefern, entwickelt die Peroxo-Orthovanadinsäure elementaren Sauerstoff. Diese Sauerstoffabspaltung wird durch gewisse Katalysatoren, wie z. B. durch Platin außer-

ordentlich begünstigt, und man kann an einem eingetauchten Platinbleche die Entwicklung von O_2 -Bläschen beobachten. Wasserstoffperoxyd scheint aus der Peroxosäure nicht in merklichen Mengen durch Umsetzung mit Wasser abgespalten zu werden, da das gesamte H_2O_2 aus der Lösung nach einiger Zeit verschwunden ist. Wir haben es also mit folgendem Reaktionsverlauf zu tun:



Wie JUL. MEYER und A. PAWLETTA bei der Untersuchung des Systems [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] zeigen konnten, bildet sich auch aus diesen beiden Komponenten die Peroxovanadinsäure. Demnach kann die in dem soeben gegebenen Gleichungssystem auftretende Vanadinsäure sich mit noch vorhandenem überschüssigen Wasserstoffperoxyd von neuem zur Peroxosäure umsetzen und dann unter Sauerstoffentwicklung wieder zerfallen. Somit wird das gesamte Wasserstoffperoxyd selbst durch sehr kleine Vanadinsäuremengen zerstört.

Aus welchem Grunde tritt nun auf dem absteigenden Aste der Fig. 1, also bei fortgeschrittener Zersetzung des H_2O_2 und bei teilweiser Zerstörung der Peroxosäure, eine vorübergehende Rötung der Lösung ein? JUL. MEYER und A. PAWLETTA konnten früher zeigen, daß Vanadinsäure in Gegenwart von Schwefelsäure durch Wasserstoffperoxyd nicht in die bisher noch unbekannte Pervanadinsäure HVO_4 , sondern in Peroxo-vanadan-sulfat $(V(O_2))_2(SO_4)_3$ verwandelt wird, das sich wie alle Peroxovanadansalze durch rote bis rotbraune Farbe auszeichnet, das bisher unrichtigerweise für die Pervanadinsäure gehalten wurde und das durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd in die hellgelbe Peroxo-Orthovanadinsäure umgewandelt wird. Dieser letzten Reaktion liegt eine Hydrolyse von der Form zugrunde:



Wir entnehmen dieser Gleichung, daß der basische Charakter des Hydroxyds $V(O_2)(OH)_3$ durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd soweit zurückgedrängt wird, daß diese Verbindung sich nicht mehr mit Säuren zu Peroxovanadansalzen zu verbinden vermag. Aus diesem Grunde, wegen dieses eigentümlichen Einflusses des H_2O_2 , kann die beobachtete vorübergehende Rötung der Lösung, d. h. die Bildung von Peroxovanadansalzen, auch erst dann eintreten, wenn der größte Teil des H_2O_2 schon verbraucht und zersetzt ist. Als

Säure, mit der sich das Peroxovanadantrihydrat $V(O_2)(OH)_3$ zu einem Peroxovanadansalze verbinden kann, kommt in unserm Systeme nur die Peroxovanadinsäure oder die hieraus unter O_2 -Abspaltung entstandene gewöhnliche Vanadinsäure in Frage. Ob nur eine von diesen oder gar beide Säuren in Frage kommen, läßt sich bisher wohl kaum entscheiden. Es muß demnach die vorübergehende Rotfärbung auf das Auftreten der Salze $(V(O_2))(VO_3)_3$ oder $(V(O_2))VO_4$ oder $(V(O_2)) \cdot V(O_2)O_3$ usw. zurückzuführen sein. Daß die Rotfärbung nur kurze Zeit auftritt, hängt mit der Unbeständigkeit der Peroxovanadinverbindung auch als Base zusammen. Die Peroxovanadansalze gehen unter Sauerstoffentwicklung in die Vanadansalze über, die durch gelbe Farbe ausgezeichnet sind. Demnach verwandeln sich die roten Peroxovanadanvanadate oder auch die roten Peroxovanadan-peroxovanadate unter O_2 -Abspaltung in die gelben Vanadanvanadate, d. h. wir erhalten zum Schluß unsere Isopolyvanadinsäure zurück. Da sie aus den monomolekularen Peroxosalzen entstanden ist, muß sie auch zuerst in molekularer Form auftreten und deshalb eine gewisse Löslichkeit besitzen. Diese molekulare Isopolyvanadinsäure ist aber, wie wir gesehen haben, in ihren Lösungen unbeständig und hat als schwache Säure große Neigung sich zu polymerisieren. Ihre Moleküle wachsen mit der Zeit, bilden kolloide Lösungen und fallen zum Schluß als hochmolekulare grobdisperse Produkte aus. Somit hat unser Vanadinpentoxyd einen Kreislauf durchgemacht.

Diese Tatsachen und Darlegungen dürften für die Klärung der katalytischen Wirkung der Vanadinsäure auf die Wasserstoffperoxydzersetzung nicht ohne Bedeutung sein. Im Gegensatz zu früheren Ansichten behält nämlich das fünfwertige Vanadin nach unseren Erörterungen während des ganzen Verlaufes der Umsetzungen im System [Isopolyvanadinsäure + H_2O_2] seine Wertigkeit unverändert bei. Es findet hier keine abwechselnde Änderung der Wertigkeit statt. Und ebenso bleibt auch die Wertigkeit der katalysierenden Vanadinsäure im System [$HJ + H_2O_2$] durchweg dieselbe. Es bildet sich in erster Phase die Peroxo-Orthovanadinsäure, die dann auf den Jodwasserstoff sehr viel rascher als das Wasserstoffperoxyd selbst unter Jodabscheidung einwirkt, wie uns einige Versuche gezeigt haben.

Wie weit sich diese Anschauungen auf andere Umsetzungen, bei denen Vanadinsäure katalytisch einwirkt, anwenden lassen, steht noch dahin.

Zusammenfassung.

Nach CAMMERER vermag Wasserstoffperoxyd festes Vanadin-pentoxyd zu einer gelben Flüssigkeit aufzulösen, die sich unter Abspaltung von gasförmigem Sauerstoff zersetzt und allmählich wieder festes V_2O_5 abscheidet. Die Lösungsgeschwindigkeit hängt von der Beschaffenheit des V_2O_5 , von der Konzentration des H_2O_2 und von der Temperatur ab. Die Beständigkeit der gelben Lösung ist nur gering und ist vor allem eine Funktion der Temperatur und der Vanadinkonzentration.

Die Annahme DÜLLBERG's, daß in der gelben Lösung eine „Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ “ vorhanden ist, steht mit einer Reihe von Beobachtungen im Widerspruch. Messungen der Leitfähigkeit und Verfolgung der Farbänderungen während des Lösungsvorganges führen vielmehr zu dem Schlusse, daß das Vanadin zuerst als Peroxo-Orthovanadinsäure $H_3[V(O_2)O_3]$ in Lösung geht, die ungefähr ebenso stark wie die Orthophosphorsäure ist. Diese Peroxosäure ist unbeständig und spaltet leicht Sauerstoff ab, wodurch molekulare Vanadinsäure entsteht. Die während der Zersetzung der Peroxosäure vorübergehend auftretende Rotfärbung der Lösung ist auf die Bildung eines Peroxovanadansalzes mit Vanadin- oder Peroxovanadinsäure zurückzuführen, das dann ebenfalls rasch unter Sauerstoffabspaltung weiter zerfällt und gelbe Vanadanvanadate liefert. Diese molekular gelösten Vanadanvanadate sind im molekularen Zustande ebenfalls unbeständig und haben wegen des schwach sauren und zugleich schwach basischen Charakters der Vanadinsäure große Neigung, sich zu polymerisieren. Die gelbe Lösung ist demnach ein Gemisch von Vanadanvanadaten verschiedener Größe und wird zweckmäßig als „Isopolyvanadinsäurelösung“ bezeichnet. Mit zunehmender Größe der Isopolyvanadinsäuremoleküle wird ihre Löslichkeit immer geringer, so daß allmählich eine Ausscheidung stattfindet. Die ausfallenden Produkte sind sehr wasserarme Vanadinpentoxydhydrate oder auch reines Vanadinpentoxyd, das demnach einen vollständigen Kreislauf durchgemacht hat.

Bei der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch kleine Mengen Vanadinsäure bleibt die Wertigkeit des fünfwertigen Vanadins unverändert. Die katalytische Beschleunigung beruht darauf, daß die intermediär entstehende Peroxo-Orthovanadinsäure ihren Peroxosauerstoff rascher als das Wasserstoffperoxyd abspaltet.

Breslau, Anorganische Abteilung des Chem. Institutes der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Februar 1927.

Über einige Reaktionen und Komplexverbindungen der Rhodanwasserstoffsäure.

Von B. ORMONT.¹⁾

An zahlreichen analytischen Reaktionen beteiligt sich das Ion der Rhodanwasserstoffsäure, indem es mit den Ionen einiger Schwermetalle (Fe^{+++} , Bi^{+++} , Co^{++}) gefärbte, mit andern (Ag^+ , Hg^{++} , Pb^{++}) schwerlösliche, und mit dritten (Cu^{++}) gefärbte und schwerlösliche Salze bildet. Beim Vermischen von mehr oder weniger konzentrierten Lösungen verschiedener Rhodanide miteinander treten Verhältnisse ein, die die Bildung von Komplexsalzen begünstigen; von diesen Komplexen sind einige — wie z. B. der von E. ORLOFF²⁾ entdeckte und von A. HANTZSCH³⁾ und andern⁴⁾ erforschte Komplex $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ — unter gewöhnlichen Bedingungen recht beständig und zeigen eine konstante Zusammensetzung.

Die vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen haben aber gezeigt, daß die Reaktionen, an denen das CNS' -Ion teilnimmt, durch Anwesenheit von Säure — besonders von Salpetersäure — stark beeinflußt werden. Es genügt zu erwähnen, daß die Zugabe von 1 Vol. konz. (50—60%) HNO_3 zu 1 Vol. eines Gemisches von Salzlösungen $\text{Me}_k(\text{CNS})_n + \text{Me}'_m(\text{CNS})_p (+ \text{usw.})$, wobei der Gehalt der Lösung an HNO_3 höchstens 30% erreicht, des öfteren genügt, um das Ausscheiden eines Komplexsalzes hervorzurufen, z. B. eines solchen von der Zusammensetzung $\text{Me}_k\text{Me}'_m(\text{CNS})_{n+p}$. Wenn man dabei den gebildeten Komplex nicht sofort von der Flüssigkeit trennt, so kann nach einigen Minuten eine sehr stürmische Reaktion einsetzen, die zur Zersetzung der ausgefallenen Verbindung und zur Entwicklung von Stickoxyden, SO_2 , HCN usw. führt.

¹⁾ Aus dem russischen Manuskript ins Deutsche übertragen von E. RABINOWITSCH.

²⁾ E. ORLOFF, *Journ. Russ. Phys. Chem. Ges.* 37 (1905), 1269. *Zbl.* 1906, I, 1411.

³⁾ A. HANTZSCH und J. SHIBATA, *Z. anorg. Chem.* 73 (1912), 314.

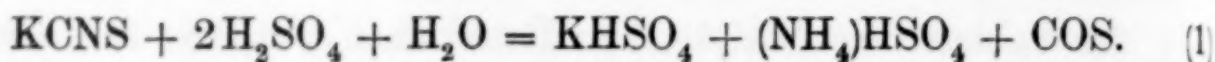
⁴⁾ GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Ch.* V (1912), S. 1246.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 161.

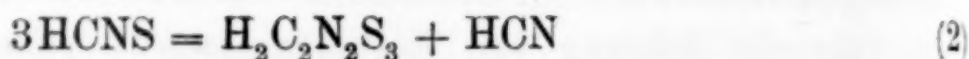
Wir werden uns nun mit einigen Reaktionen der Rhodanide näher beschäftigen, insbesondere mit denjenigen, welche in Anwesenheit von Säure vor sich gehen.

I. Reaktionen zwischen Lösungen verschiedener Salze und der Lösung von KCNS (bzw. NH_4CNS), die Schwefelsäure enthält.

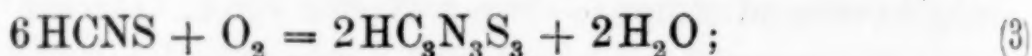
Nach den in der Literatur vorhandenen Angaben¹⁾ zersetzt 87%ige Schwefelsäure ($5\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) das Kaliumrhodanid KCNS nach der Gleichung



Die weiter unten zu beschreibenden Reaktionen zeigen aber, daß die Einwirkung von H_2SO_4 auf KCNS (oder NH_4CNS) anscheinend auch zur Bildung von Perthiocyansäure und des Perthiocyans führen kann:



und



als gasförmige Nebenprodukte der Zersetzung bzw. Oxydation entstehen dabei HCN, SO_2 , CO_2 , COS, NH_3 usw.

Für die vorliegende Untersuchung erwies sich die Tatsache am interessantesten, daß die Geschwindigkeit, mit der die durch Einwirkung von H_2SO_4 auf KCNS entstehenden Produkte gebildet werden, unter bestimmten Bedingungen so groß wird, daß sie — (nach 1—2 Minuten) — zu einer Veränderung des gewöhnlichen Verlaufs der analytischen Reaktion führen kann.

Wenn man zu einer konzentrierten KCNS- (NH_4CNS)-Lösung (1:2) vorsichtig tropfenweise 80—90%ige Schwefelsäure zugibt, so nimmt die Lösung nach einer Minute eine gelbe Färbung an; die Gesamtkonzentration von H_2SO_4 beträgt dabei etwa 40—45%.

Wenn man eine solche Lösung mit den Lösungen verschiedener Metallsalze versetzt, deren Kation eine analytische Reaktion mit CNS gibt, so wird in manchen Fällen, bei einer Gesamtkonzentration von etwa 20% H_2SO_4 ein ganz unerwartetes Ergebnis erhalten.²⁾

Tabelle 1 gibt die Resultate der Untersuchung wieder.

¹⁾ Vgl. z. B. TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chemie, Abschnitt HCNS.

²⁾ In diesem Fall muß auch die event. Bildung von Sulfaten berücksichtigt werden.

Tabelle 1.

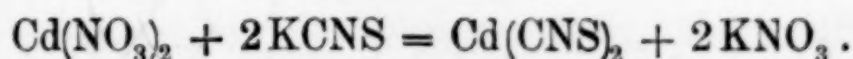
Reaktionen zwischen einer schwefelsauren KCNS- (bzw. NH_4CNS)-Lösung und Metallsalzen, die in neutraler Lösung analytische Reaktionen mit dem CNS' -Ion geben.

Nr.	Salz	Gewöhnliche Reaktion mit KCNS	Beobachtete Reaktion mit KCNS + H_2SO_4	Bemerkungen
1	AgNO_3	Weißer Niederschlag AgCNS	Hellgelber Niederschlag	
2	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Weißer Niederschlag $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ (löslich im überschüss. Fällungsmittel)	Weißer Niederschlag, der langsam gelb wird	
3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Weißer Niederschlag $\text{Pb}(\text{CNS})_2$	Weißer Niederschlag*, der langsam gelb wird	* PbSO_4
4	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Keine Veränderung ¹⁾	Weißer Niederschlag	
5	CuSO_4	Schwarz grüner Niederschlag, $\text{Cu}(\text{CNS})_2$	Schwarz-grüner Niederschlag*, der nach einigen Stunden rotbraun wird**	* $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ ** durch Perthiocyanverbind.
6	AuCl_3	Orangeroter Niederschlag $\text{KAu}(\text{CNS})_4$ ²⁾	Orangeroter Niederschlag, der sofort verschwindet. Bläßgelber Niederschlag	
7	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Gelbe Färbung	Voluminöser gelber Niederschlag	
8	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Blaue Färbung	Blaue Färbung. Nach einigen Minuten leuchtend-grüner Niederschlag	
9	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Rote Färbung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ ³⁾	Rote Färbung, die rasch verschwindet	
10	ZnSO_4	—	Weißer Niederschlag*	* ZnSO_4

Zu diesen Reaktionen des $\text{KCNS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ist noch folgendes zu bemerken:

Zu Nr. 1: Der hellgelbe Niederschlag, der mit AgNO_3 entsteht, stellt anscheinend ein Gemisch von Rhodanid mit Perrhodanid⁴⁾ dar.

Zu Nr. 4: Das Cd -Salz fällt sofort aus, im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verlauf der Reaktion



¹⁾ $\text{Cd}(\text{CNS})_2$ entsteht bei der Einwirkung von HCNS auf CdCO_3 . Gmelin-Kraut, Handb. d. Anorg. Ch. IV (1912), S. 154.

²⁾ Gmelin-Kraut, Handb. d. Anorg. Ch. V (1912), S. 307.

³⁾ G. Krüss und H. Moraht, Ber. 22 (1889), 2061—2065.

⁴⁾ Die Ausdrücke „Perrhodansäure“ und „Perrhodan“ werden hier, wie es scheint, zum erstenmal (statt der umständlicheren, in der Literatur bis jetzt benutzten Ausdrücke „Perthiocyansäure“ und „Perthiocyan“) gebraucht.

Man muß aber auch die mögliche Bildung von CdSO_4 berücksichtigen.

Zu Nr. 5: Infolge der hohen Empfindlichkeit der Reaktion $\text{CuSO}_4 + 2\text{KCNS}$ sogar bei geringen Ausgangskonzentrationen von Cu^{++} verdeckt die durch Cu-Rhodanid bedingte schwarz-grüne Färbung den hellen Niederschlag der Perrhodanverbindungen. Erst wenn nach einigen Stunden die Konzentration der letzteren stark angewachsen ist, fängt der Niederschlag im Reagenzrohr an, seine Farbe zu ändern.

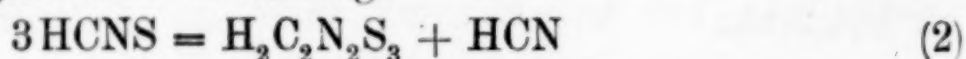
Zu Nr. 6: Das Verschwinden der ursprünglich entstandenen Färbung (Niederschlags) von KAu(CNS)_4 geschieht sehr schnell; bei kleineren Au^{+++} -Konzentrationen sogar fast momentan.

Zu Nr. 7: Der gelbe Niederschlag ist sehr charakteristisch (auch für sehr verdünnte Bi^{+++} -Lösungen) und ziemlich voluminös.

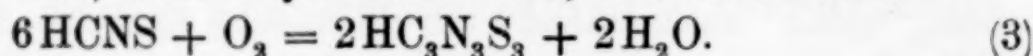
Wenn die Konzentration des Bi-Salzes höher als 0,001—0,0005 ist, kann die Reaktion mit $\text{KCNS} + \text{H}_2\text{SO}_4$ zum Nachweis von Bi^{+++} dienen; jedoch ist die Reaktion $\text{Bi(NO}_3)_3 + 3\text{KCNS}$, in Abwesenheit von Fe^{++} , Cu^{++} , Co^{++} usw. viel empfindlicher.

Zu Nr. 8: Das Auftreten des grünen Niederschlags bei der Reaktion mit Co^{++} wird durch Umschütteln und Umrühren begünstigt, sowie überhaupt durch Berührung mit der Außenluft. Dieser Umstand weist auf eine Verbindung zwischen dem Entstehungsprozeß des Niederschlags und der Oxydation des einen — oder einiger — Reaktionsteilnehmer durch den Luftsauerstoff.

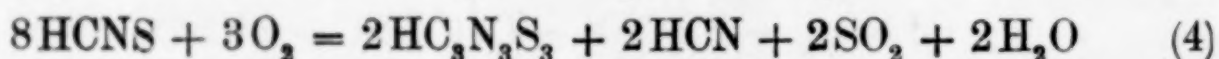
Bekanntlich bildet HCNS in saurer Lösung die Perrhodansäure nach der oben angeführten Gleichung:



und bei Anwesenheit, eines Oxydationsmittels, das Perrhodan:



Gewöhnlich wird die Hauptreaktion der Perrhodanbildung von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet; für diesen Fall kann man eine kompliziertere Reaktionsgleichung vorschlagen:



oder andere ähnliche Gleichungen, in Abhängigkeit von der Art des Oxydationsmittels, der Temperatur usw. usw.

Da im Verlauf der Bildung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ eine Oxydation eigentlich gar keine Rolle spielt, so müßte man annehmen, daß wir bei der untersuchten Reaktion entweder mit der Bildung von $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$ oder mit der Verwandlung von Co^{++} in Co^{+++} zu tun haben.

Jedoch ist $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$ eine äußerst träge Verbindung und die Entstehung ihrer Co^{++} - oder Co^{+++} -Salze ist wenig wahrscheinlich. Außerdem wäre der Gehalt an Co im Co^{+++} -Salz $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_3]$ gleich 10,1%, und im Co^{++} -Salz $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_2]$ sogar 14,5%, während beim Glühen des grünen Niederschlags im Tiegel nur 1–2% Asche zurückbleibt. Man muß also annehmen, daß der grüne Niederschlag nichts anderes ist als das Perrhodan selbst, event. durch Beimengungen von Perrhodaniden verunreinigt und durch das Co-Salz der Perrhodanwasserstoffsäure — oder einfach durch absorbierte blaue $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CNS})_2$ -Lösung — gefärbt.¹⁾

Es muß aber erwähnt werden, daß der Niederschlag wunderbar gleichmäßig gefärbt ist; es ist eine konstante, leuchtend-grüne Färbung, welche viel eher an eine bestimmte Verbindung als an ein zufälliges Gemisch denken läßt.

Auf jeden Fall ergab eine vorläufige organische Analyse dieser Verbindung (oder dieses Gemischs), die, nebenbei bemerkt, infolge des hohen Schwefelgehalts (über 50%) ziemlich kompliziert ist — nachfolgende Resultate. (Die Analyse wurde unter lebenswürdiger Mitwirkung und Teilnahme von Prof. A. W. ALECHIN vom Kiewer Polytechnischen Institut ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausdrücken möchte.)

Tabelle 2.

Gehalt an	Theoretisch in %		Gefunden %	Δ (gef. — theor. für $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$) %
	$\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$		
C	20,57	16,00	20,76	0,19
N	24,00	18,66	23,70	0,30
H	0,57	1,32	1,73	0,86

Der zu hohe Gehalt an H kann leicht erklärt werden a) durch einen geringen Feuchtigkeitsgehalt des Präparats; dieses ist schwer bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen (bei höheren Temperaturen zersetzt es sich, so daß man die Trocknung in einem Exsiccator vornehmen muß) und b) durch die geringe absolute Wassermenge, die bei der Verbrennung gefunden wurde (einige mg), und einen bedeutenden Relativfehler in der H-Bestimmung möglich machte.

¹⁾ $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$ ist gelb; durch Überlagerung der blauen Farbe des $\text{Co}(\text{CNS})_2$ kann die grüne Färbung leicht erklärt werden.

Der Gehalt des Niederschlags an C, N und H kann wahrscheinlich (in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration der Ausgangsstoffe) zwischen den in Tabelle 2 für die Verbindungen $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$ und $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ angegebenen Werten schwanken, da eine teilweise Bildung von $\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ nicht ausgeschlossen ist.

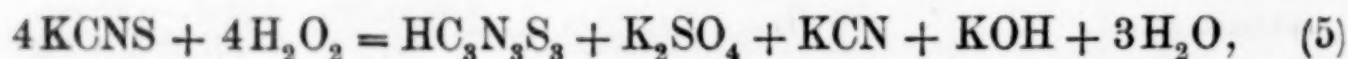
Zugunsten der ursprünglichen Auffassung, wonach die Bildung des grünen Niederschlags auf die Entstehung von $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$ zurückzuführen sei, können noch folgende Beweise angeführt werden:

Bekanntlich führt die Zugabe von H_2O_2 zu einer sauren (HCl-haltigen) Lösung von KCNS zur Bildung von Perrhodan.¹⁾ Nun wirkt aber Wasserstoffsuperoxyd fördernd auch auf die Entstehung des grünen Niederschlags aus $\text{Co}(\text{CNS})_2$ + KCNS-Lösungen.

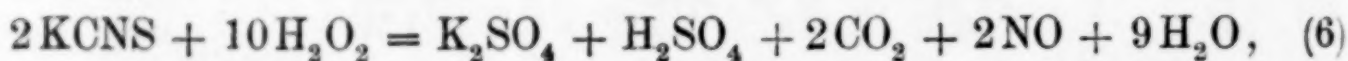
Noch mehr: auch in Abwesenheit von Säure führt die Zugabe von verdünntem (5—8%igen) Perhydrol zu einer konzentrierten KCNS-Lösung zur Bildung von Perrhodan (wie dies der Verfasser beobachten konnte), oder zur Entstehung von Perrhodanisomeren, von der Art des von MARKOWNIKOW entdeckten Farbstoffs Kanarin.²⁾ In jedem Fall färbt sich ein Leinenstoff, der mit KCNS getränkt war, bei einer Behandlung mit verdünntem H_2O_2 gelb.³⁾

Wie zu erwarten war, entsteht nun der grüne Niederschlag bei Einwirkung von H_2O_2 auf $\text{Co}(\text{CNS})_2$ ebenfalls schon in Abwesenheit von H_2SO_4 .

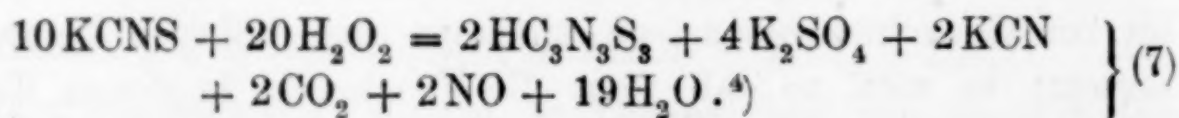
Die Grundreaktion bei der Wechselwirkung von H_2O_2 und KCNS hat, anscheinend, folgenden Charakter:



die Lösung zeigt aber keine alkalische Reaktion infolge einer Nebenreaktion:



die zur Bildung von Schwefel- und Kohlensäure führt. Man kann die gesamte Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:



¹⁾ BEILSTEIN, Handbuch d. org. Ch. B. I, S. 1286.

²⁾ S. z. B. MARKOWNIKOW, *Ber.* 17 (1884), 279; ZIDOW, *Ber.* 17 (1884), 252; MILLER UND PROSCHAROW, *Wagner's Jahresber.* 612 (1884).

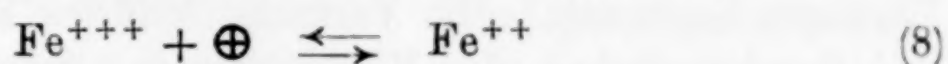
³⁾ Besser in Anwesenheit von CH_3COOH .

⁴⁾ Statt CO_2 und SO_2 (bzw. SO_3) bilden sich auch äquivalente Mengen von COS.

Obwohl ich mich dadurch von der hier behandelten Frage ablenke, halte ich es doch für notwendig, an dieser Stelle zu unterstreichen, daß, wenn man zu einer konzentrierten Lösung von KCNS, und noch mehr von NH_4CNS , schnell ein gleiches oder doppeltes Volumen von konzentriertem (30%) H_2O_2 zugibt, die Reaktion so stürmisch verläuft, daß sie zu einer Explosion führen kann. Auf jeden Fall ist eine rasche Vermischung von konzentrierten Lösungen von KCNS und H_2O_2 , die mehr als 1—2 g dieser Stoffe enthalten, in Glasgefäßen — insbesondere in Reagenzröhren — unbedingt als gefährlich zu bezeichnen.

Zu Nr. 9. Das Verschwinden der zuerst auftretenden Rotfärbung weist darauf hin, daß sich entweder Fe^{+++} in Fe^{++} verwandelt, oder die in der Lösung vorhandene HCNS verschwindet.

Die Zersetzung oder Kondensation der HCNS ist aber unter den Versuchsbedingungen nicht umkehrbar, da sie mit der Ausscheidung gasförmiger Produkte verbunden ist. Das Schema



ist dagegen umkehrbar. Da es genügt, zur farblosen Lösung einige Tropfen verdünntes H_2O_2 zuzugeben, um die rote Farbe des $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ wieder zum Vorschein zu bringen, so muß man annehmen, daß die Entfärbung auf der Reduktion von Fe^{+++} in Fe^{++} durch die Rhodanwasserstoffsäure beruht, die mit der Entstehung von Oxydationsprodukten der letzteren verbunden ist. Da die zur Reaktion auf KCNS angewandten Eisenlösungen, infolge der äußersten Empfindlichkeit dieser Reaktion, stets sehr verdünnt sind und nur wenig Fe^{+++} enthalten, so ist es verständlich, daß in diesem Fall die Reduktion sehr schnell vor sich geht. Ein Zugabe von H_2O_2 in saurer Lösung führt Fe^{++} sofort in Fe^{+++} über, und letzteres gibt, mit dem vorhandenen Überschuß von KCNS, den rotgefärbten Komplex $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ wieder; die rote Farbe bleibt, bis das dreiwertige Eisen nicht wieder reduziert wird.

II. Bildung einfacher Rhodanide bei Zusatz von HCl zu KCNS.

Wenn zur KCNS- (oder NH_4CNS -)Lösung (1:2) eine noch so konzentrierte (z. B. 30%ige) HCl-Lösung zugesetzt wird, so zeigt es sich, daß die Geschwindigkeit, mit der sich Perrhodanwasserstoffsäure bildet, sehr gering bleibt. Daher erleiden alle Umsetzungen des KCNS mit Schwermetallsalzen, die in neutraler Lösung auf-

treten, durch die Anwesenheit von HCl keine charakteristischen Veränderungen. Eine Ausnahme bildet natürlich der Fall, wenn das betreffende Kation mit HCl ein schwer lösliches Salz bildet (z. B. AgCl).

III. Bildung von Rhodaniden in Anwesenheit von Salpetersäure.

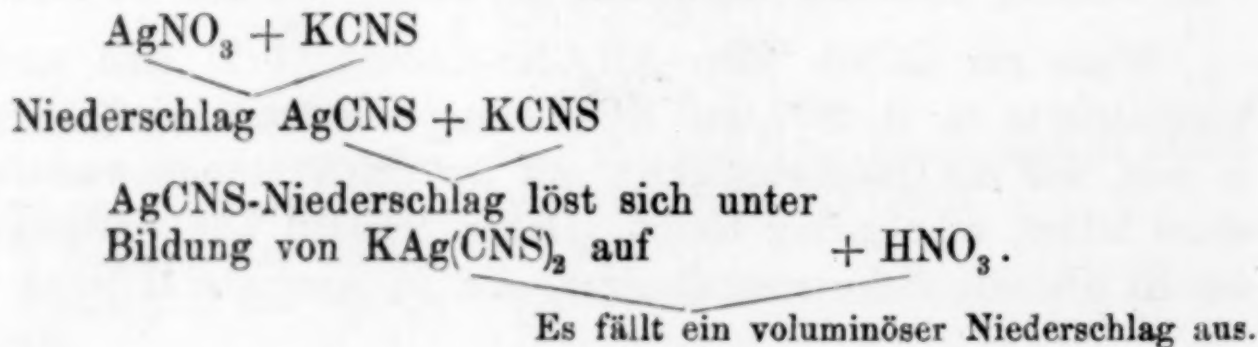
Wir beabsichtigen jetzt, den Einfluß von HNO_3 auf die Entstehung und Ausscheidung von einfachen und komplexen Rhodaniden zu untersuchen. Man muß dabei sofort die Aufmerksamkeit auf die bekannte Tatsache lenken, daß die Nitrate sämtlich gut oder sogar ausgezeichnet löslich sind; daher kann ihre Bildung nicht in dem Sinne störend auf die Grundreaktionen wirken, wie es bei der Anwendung der Schwefelsäure der Fall sein konnte, wo das Ausfallen von Sulfaten des öfteren in Betracht gezogen werden mußte.

Es zeigte sich, daß der Zusatz von HNO_3 die Löslichkeit bestimmter CNS'-Verbindungen stark zu erniedrigen vermag — insbesondere der Komplexe; dadurch wird ihre Ausscheidung aus Lösungen begünstigt. Die Versuche bedürfen aber einiger Vorsicht und Geschwindigkeit der Manipulationen, denn bei hohen HNO_3 -Konzentrationen tritt zu schnell eine fast momentane Zersetzung des Niederschlags ein, die außerdem durch bestimmte Salze — es scheint besonders durch solche, welche dunkelgefärbte Lösungen bilden, wie $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ und $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ — katalytisch beschleunigt wird.

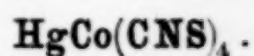
Zur Rettung des erhaltenen Niederschlags muß er daher möglichst schnell abfiltriert werden auf einer Nutsche, die mit einer Wasserstrahl- oder einer elektrischen Pumpe betrieben wird. Das Auswaschen mit Wasser verändert manche dieser Niederschläge gar nicht und löst sie praktisch nicht auf, während es auf andere eine starke Wirkung ausübt.

Bildung von komplexen Rhodaniden in Anwesenheit von Salpetersäure.

Wie schon erwähnt, erniedrigt die Anwesenheit von HNO_3 die Löslichkeit einiger Rhodanide. Als charakteristisches Beispiel kann die Reaktion $\text{AgNO}_3 + \text{KCNS}$ angeführt werden:



Die Lösung hat eine lila-rötliche Fläche; auch die Farbe besitzt eine schwache ähnliche Färbung.



Dieser Komplex — von blauer Farbe und sehr konstanter Zusammensetzung — ist schwer löslich. Er wurde von E. I. ORLOW aus mehr oder weniger konzentrierten Lösungen von Quecksilber- und Kobaltsalzen in Anwesenheit von KCNS erhalten.

In Anwesenheit von HNO_3 erscheint es möglich, diesen Komplex auch aus viel verdünnteren Lösungen der Hg-Salze abzuscheiden. Die Reaktion kann in diesem Falle auch als analytische Prüfung auf Quecksilber¹⁾ dienen.

Reagenzien: a) Eine Lösung von 10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 10 g KCNS (bzw. NH_4CNS) in 30 g destillierten Wasser. b) Konzentrierte Salpetersäure.

Zum Quecksilbernachweis genügt es, 2 cm³ der zu untersuchenden Lösung mit 2 cm³ von a) und 2 cm³ von b) zu versetzen. Wenn die Hg^{++} -Konzentration gering ist (unter 0,002 g Hg in 1 cm³), so erscheint der Niederschlag nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit. In diesem Fall ist es notwendig, das Reagenzglas bis zum Erscheinen des Niederschlags im kalten Wasserstrom zu kühlen.²⁾

Die Grenzümpfindlichkeit der Reaktion liegt bei etwa 0,0008 g Hg^{++} in 1 cm³ Wasser.

In Lösungen von einwertigen Hg-Salzen entsteht der Niederschlag ein wenig langsamer, nach Maßgabe der Oxydation des Hg^+ in Hg^{++} durch die anwesende Salpetersäure.

Die Analyse des in Anwesenheit von HNO_3 erhaltenen Komplexes führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Bis 100—110° ist die Verbindung an der Luft verhältnismäßig beständig.

¹⁾ Eine Publikation „Über die Bildung von Mercurikobaltorhodanid $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ in Anwesenheit von Salpetersäure als eine qualitative Reaktion auf Quecksilber“ erscheint demnächst in der „*Zeitschr. f. analyt. Chem.*“.

²⁾ Man soll das Reagenzglas nach Beendigung der Reaktion nicht auf dem Tisch stehen lassen; denn nach einigen Minuten kann die Oxydation von CNS' durch die Salpetersäure einsetzen, wobei Stickoxyddämpfe entstehen.

2. Der Glührückstand, der bei vorsichtigem Ausglühen im Tiegel hinterbleibt, beträgt 18,53%, was bei Umrechnung auf $\text{CoS}^1)$ 11,89% Co entspricht. Theoretisch enthält der Komplex $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ 12,02% Co.

3. Das Ausfällen von Quecksilber mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung und Wägen des Niederschlages von HgS in einem Goochtiegel, nach Waschen mit CS_2 ²⁾ und Trocknen bei 80° im Trockenschrank, führt zu einem Hg-Gehalt von 40,20%. (Theoretisch 40,73%.)

4. Die Bestimmung von CNS' durch Auflösung der Komplexverbindung in Alkali, Neutralisierung mit Salpetersäure und Titrieren nach VOLHARD ergibt 46,88% CNS . (Theoretisch 47,25%.)

Durch Umrechnung auf Äquivalente ergibt sich:

Tabelle 3.

	Co^{++}	Hg^{++}	CNS'	
Theoret. $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$	2	2	4	Äquivalente
Gefunden	2	1,995	4,0112	"
<i>A</i>	—	−0,25%	+0,21%	

Der blaue Niederschlag, der in Anwesenheit von HNO_3 ausfällt, besteht also aus $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$. Einige Eigenschaften dieser Verbindung sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Nach der Erwärmung der Komplexverbindung mit konzentrierter H_2SO_4 wurde die Bildung eines weißen Niederschlages beobachtet; auf der Oberfläche der gefärbten Lösung schwimmen Schwefeltröpfchen.

¹⁾ Beim Glühen der Rhodanide entstehen Sulfide (TREADWELL, *Lehrb. d. anal. Chem.* Bd. I). Bei stärkerem Glühen verwandeln sich die Sulfide in Anwesenheit von Luft in Sulfate oder in Oxyde. Eine vollständige Verwandlung von CoS in Oxyd ist schwer zu erreichen, wahrscheinlich infolge eines Zusammensinterns des Rückstands im Tiegel. In der Asche lassen sich daher auch nach einem sehr starken Ausglühen von $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ noch gewisse Schwefelmengen nachweisen, wenn man die Asche mit Salpeter schmilzt oder in Königswasser löst, wobei der Schwefel natürlich in Sulfat verwandelt wird. Siehe auch MOURLLOT, *Compt. rend.* 124 (1897), 770.

²⁾ Der Tiegel blieb 24 Stunden in einer Ampulle mit CS_2 , und wurde dann mit CS_2 und Äther gewaschen.

Tabelle 4.

Eigenschaften des Komplexes $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$.

H_2SO_4 konz.	HCl konz.	HNO_3 konz.	Königs- wasser konz.	NaOH konz.	NH_4OH konz.	KJ
Die Verb. wird langsam hellila. ¹⁾ beim Er- wärmen Ent- färbung (Niederschlag weiß, ¹⁾ Lösung lila)	Die Verb. löst sich mit blauer Farbe, nach Ver- dünnen wird die Lösung rosa. ²⁾ Mit H_2SO_4 scheidet sich weißer Niederschlag ab ¹⁾	Die Verb. zer- setzt sich, unter Bildung von Stickoxyden. Beim Erwärmen entweichen braune Dämpfe, Lösung wird rosa	Die Verb. löst sich mit grüner Farbe; beim Er- wärmen wie mit HNO_3	Gelb- grüner Nieder- schlag	Gelb- grüner Nieder- schlag Lösung rosa	Verb. zer- fällt. Dunkel- braun- roter Nieder- schlag, löslich im KJ- Über- schuß
H_2SO_4 verd.	HCl verd.	HNO_3 verd.	Königs- wasser	NaOH verd.	NH_4OH verd.	
Lösen langsam, fast keine Wirkung				Gelb-grüner Niederschlag.	Gelb-grüner Nieder- schlag; Lösung rosa	

$\text{PbBi}(\text{CNS})_5$.

Beim Vermischen konzentrierter Lösungen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in Anwesenheit von KCNS fällt ein brauner Niederschlag aus, welcher nach den Untersuchungen R. D. HALL's³⁾ keine konstante Zusammensetzung besitzt; er besteht aus $\text{Pb}(\text{CNS})_2$, verunreinigt durch Bi^{+++} [als $\text{Bi}(\text{CNS})_3$]; die Menge des letzteren kann 7% erreichen.

In salpetersaurer Lösung kann man aus stärker verdünnten Lösungen von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in Anwesenheit von KCNS die Abscheidung eines einheitlichen braunen Niederschlags erreichen, der die Form von kristallinischen Nadeln besitzt. Beim Auswaschen mit Wasser zeigt der Niederschlag eine Neigung zur Zersetzung.

Analyse des Niederschlags: Es wurde einzeln der Gehalt an CNS' (durch Auflösung einer gewogenen Menge in Alkalilauge, Ansäuern mit HCl , Oxydation mit Permanganat und Fällung der entstandenen Schwefelsäure mit Barium) und der Gehalt an $\text{Pb} + \text{Bi}$ als PbS und Bi_2S_3 (nach der oben beschriebenen Methode) bestimmt.

¹⁾ Wahrscheinlich ein HgSO_4 -Niederschlag, durch Co-Salzlösung gefärbt.

²⁾ Gewöhnliche Reaktionen von Co-Salzen.

³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1902), 570; Zbl. 1902, 349; Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. IV₂, (1924), S. 724.

Tabelle 5.

Gehalt an	Theoretisch	Gefunden	<i>d</i>
Pb + Bi	58,91	58,89	-0,02%
CNS	41,09	41,32	+0,23%
	100,00	100,21	+0,21%

Die Analysenergebnisse sprechen für die Existenz einer definierten Komplexverbindung PbBi(CNS)_5 . Nach Maßgabe der Zersetzung des Niederschlags beim Waschen und Auslaugen von Bi(CNS)_3 muß sich die Zusammensetzung der Formel Pb(CNS)_2 nähern; d. h. der Gehalt an CNS' muß von 41% auf 36% sinken. Auch die Daten über den Gehalt an Pb + Bi bestätigen das Gesagte; bei der Annäherung an die Formel Pb(CNS)_2 muß der %-Gehalt an Metallen im Salz von 59% auf 64% steigen.

Tabelle 6.

Eigenschaften des Komplexes PbBi(CNS)_5 .

H_2SO_4 konz.	HCl konz.	HNO_3 konz.	Königswasser	NaOH konz.	NH_4OH konz.
Die Verb. wird weiß. ¹⁾ Beim Erwärmen tritt Gelbfärbung auf, sowie Entwicklung von SO_2 , schließlich fast vollst. Auflösung im H_2SO_4 -Überschuß	Die Verb. wird weiß. ²⁾ Beim Erwärmen löst sie sich im Überschuß von HCl	Die Verb. wird weiß; die Lösung gelb. Beim Erwärmen tritt Entfärbung ein, der Niederschlag löst sich. Die Lösung gibt die Reaktion mit KJ (dunkelbraunroter Niederschlag) ³⁾	Die Verb. wird weiß. Lsg. dunkelrosa. Dann findet (besonders beim Erwärmen) Zersetzung statt, der Niederschlag löst sich	Die Verb. wird weiß. Ein Teil löst sich beim Erwärmen nicht ⁴⁾	Die Verb. wird gelb, mit einem Stich ins Braune
H_2SO_4 verd.	HCl verd.	HNO_3 verd.			
Verb. wird weiß		keine Wirk.			

CdHgBi(CNS)_7 . (?)

Beim Vermischen verdünnter Lösungen von Nitraten des Cd, Bi und Hg mit Rhodankalium, in Anwesenheit von Salpetersäure, konnte zum ersten Male eine rosafarbene komplexe Verbindung unbestimmter Zusammensetzung dargestellt werden.

¹⁾ PbSO_4 ; ²⁾ PbCl_2 ; ³⁾ $\text{BiJ}_3 + \text{PbJ}_2$; ⁴⁾ Bi(OH)_3 .

Später wurde eine ähnliche Verbindung aus stärker konzentrierten Lösungen derselben Salze in Abwesenheit von HNO_3 gewonnen. Als Ausgangsmaterialien bei der Darstellung des Komplexes dienen:

a) Hg^{++} - Bi^{+++} - CNS' -Lösung:

1,2 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ werden in 30 g destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung zu 3 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, welche sich in einem Becherglas befinden, zugegossen. Nach Auflösung des Hg-Salzes werden 10 g KCNS (bzw. eine entsprechende Menge NH_4CNS) zugesetzt. Die Lösung färbt sich dabei orangerot.

b) Konz. Lösung von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{KCNS}$.

10 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und 5 g KCNS werden in 20—25 g Wasser gelöst.²⁾

Von diesen Lösungen ausgehend, kann man drei äußerlich voneinander verschiedene Verbindungen bekommen. (Als Regel wird dabei die Lösung a) der Lösung b) durch einen Filtertrichter tropfenweise und unter ständigem Durchmischen der zweiten Lösung zugesetzt.)

1. Wenn die Lösung b) wenig KCNS enthält, und wenn man ihr nur ein wenig der Lösung a) zusetzt, so fällt, bei genügender Konzentration des $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, eine rosa gefärbte Verbindung aus, die bei weiterem Zusatz von a) gewöhnlich eine rote Färbung annimmt.

2. Für die Entstehung der roten Verbindung ist die Anwesenheit eines KCNS-Überschusses in den Lösungen a) und b) günstig.

3. Durch vorsichtiges Zugeben von b) zur abfiltrierten Lösung a) gelingt es, eine übersättigte Lösung von dunkelroter Farbe zu gewinnen, aus dieser scheidet sich nach einiger Zeit (2—24 Stunden) eine dunkelrote Verbindung aus.

Von den drei erwähnten Präparaten stellt das erste, rosa gefärbte, nach einigen Merkmalen keine individuelle Verbindung dar. Beim Waschen des roten Präparats mit Wasser zerlegt es sich, unter Bildung verschiedener weißer Verbindungen (basische Bi-Salze usw.); dadurch wird seine Farbe heller; es sieht nunmehr rosa aus. Wir haben außerdem gesehen, daß sich die rosafarbene Verbindung bei geringeren KCNS-Konzentrationen in der Lösung b),

¹⁾ Oder 1 g Bismutum subnitricum, das man in Anwesenheit von einer minimalen Menge (einige Tropfen) HNO_3 unter Erwärmen auf 80° löst.

²⁾ Nach Vermischen von $\text{Cd}(\text{CO}_3)_2$ und KCNS muß die Lösung absolut klar sein.

oder solange die zugesetzte Menge der Lösung a) noch klein ist, bildet; die letzte Lösung hat aber allgemein eine Neigung zur Hydrolysierung. (Der Komplex ist nicht nur gegenüber Wasser, sondern auch gegenüber starkem — 96%igen — Alkohol und 99,9%igen Äther unbeständig; er wird von diesen Stoffen, besonders bei ihrem Siedepunkt, rasch zerlegt.)

Der rote Komplex stellt wahrscheinlich ein definiertes chemisches Individuum dar und die dunkelrote Modifikation unterscheidet sich wohl nur durch eine grobkristallinische Struktur.¹⁾

Der Komplex löst sich in überschüssigem KCNS. Dieser Umstand erniedrigt die Ausbeute bei der Synthese.

Wenn die Ergebnisse der vorläufigen Analyse sich bewahrheiten sollten, so hat die Verbindung im reinen Zustand die Zusammensetzung $\text{CdHgBi}(\text{CNS})_7$. (Bei der Fällung mit H_2S müßte in diesem Fall das Gewicht der Sulfide 68,32% betragen, während 68,18% gefunden wurden. Jedoch können bei einer solchen Verbindung nur die Ergebnisse der Einzelbestimmung der Komponenten ausschlaggebend sein.) Das Verhalten des Komplexes gegenüber den wichtigsten Reagenzien ist aus Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7.

Eigenschaften des Komplexes $\text{CdHgBi}(\text{CNS})_7$.

H_2SO_4 konz.	HCl konz.	HNO_3 konz.	NaOH konz.	NH_4OH konz.	KCNS konz.	KJ
Die Verb. zersetzt sich unter Abscheidung von Gasen, hauptsächlich SO_2	Die Verb. löst sich. Die Lösung ist farblos	Zersetzt nicht in 1—3 Min., dann Zersetzung in einer Minute	Zersetzt. Durchsichtige Lösung, gelblicher Niederschlag	Zersetzt. Lösung durchsichtig, Niederschlag gelblich	Löst auf	Zersetzt. Gelber Niederschlag
H_2SO_4 verd.	HNO_3 verd.	HCl verd.	NaOH verd.	NH_4OH verd.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
Zersetzt kaum	Zersetzt langsam	Löst langsam auf	Wirken der konz Lösung ähnlich		Zersetzen	

¹⁾ Nach der Entstehung des Komplexsalzes muß es in einen Trichter abfiltriert, unter Benutzung eines ziemlich hohen Vakuums (elektrische oder starke Wasserstrahlpumpe) trocken abgesaugt und vollständig von Feuchtigkeitsspuren befreit werden, indem man es zuerst leicht zwischen Filtrierpapierbögen preßt (bis keine gelben Flecken von der Mutterlauge mehr entstehen) und dann über P_2O_5 trocknet. Spuren von Mutterlauge führen in einigen Tagen zum Zerfallen des Komplexes.

In salpetersaurer Lösung konnten auch andere, bis jetzt noch nicht analysierte, anscheinend ebenfalls komplexe Salze der Rhodanwasserstoffsäure hergestellt werden.

Zusammenfassung.

I. a) Wenn man zu einer Lösung von KCNS (bzw. NH_4CNS), von der Konzentration 1:2, tropfenweise 80—90%ige H_2SO_4 zugebt, so wird nach 1—2 Minuten die Lösung gelb; das so erhaltene Reagens unterscheidet sich nach seinen Eigenschaften wesentlich vom neutralen KCNS.

b) Dieses Reagens ruft in Lösungen von $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ einen voluminösen, dunkelgelben Niederschlag hervor (mit KCNS gibt $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ nur eine gelbe Färbung); in Lösungen von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ entsteht ein weißer Niederschlag (mit KCNS gibt $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ keinen Niederschlag); in Lösungen von AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ entstehen weiße, allmählich gelb werdende Niederschläge (mit KCNS sind die Niederschläge weiß). $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ gibt eine rote Färbung, die rasch verschwindet (mit KCNS rote Färbung). AuCl_3 gibt eine gelborange Färbung (Fällung), die rasch verschwindet unter Entstehung eines blaßgelben Niederschlags (mit KCNS gibt AuCl_3 orangefarbene Fällung). $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ergibt in einigen Minuten einen schönen grünen Niederschlag, dessen vorläufige Analyse zum Perrhodan — $\text{HC}_3\text{N}_3\text{S}_3$ — oder seiner Isomeren) führt; der Niederschlag ist mit Co-Salzen und, möglicherweise, noch mit Perrhodanwasserstoffsäure verunreinigt. Einzelheiten über die Ergebnisse Ia und b finden sich im Text.

c) Eine rasche Zugabe von 30%igem H_2O_2 zum konzentrierten KCNS (1:2), und besonders zum NH_4CNS , führt zu einer stürmischen Oxydationsreaktion, die gewöhnlich explosionsartig verläuft.

II. Ein Zusatz von konzentriertem HCl zum KCNS verändert nicht wesentlich die Eigenschaften von diesem Reagens.

III. Ein Zusatz von HNO_3 zu den Lösungen von Rhodaniden, hauptsächlich der komplexen Salze, führt zu ihrem Ausfallen aus der Lösung.

Es wurde bis jetzt die Ausscheidung folgender Komplexe beobachtet:

a) $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$; auf dieser Erscheinung beruht die vom Verfasser vorgeschlagene qualitative Reaktion auf Hg.

b) $\text{PbBi}(\text{CNS})_5$ (braun).

c) $\text{CdHgBi}(\text{CNS})_7$ (rot). Die Zusammensetzung dieses Salzes ist noch nicht endgültig festgestellt.

Nachtrag.

Die späteren Versuche haben gezeigt, daß der $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ -Komplex in Gegenwart von H^+ -Ionen schwer löslich ist und daß ähnlich der Salpetersäure auch die 50%ige Schwefelsäure¹⁾ (und, schwache, Salzsäure) wirkt.²⁾

Die NO_3^- -Ionen (gesättigte NaNO_3 - oder NH_4NO_3 -Lösung) begünstigen viel weniger die Ausscheidung des Komplexes.

In Gegenwart von Schwefelsäure (statt Salpetersäure) liegen die Grenzen der Empfindlichkeit der oben beschriebenen Reaktion auf Quecksilber bei 0,0002 g Hg^{++} in 1 cm³.

In diesem Falle tritt nach der Prüfung keine heftige Nebenreaktion zwischen dem konzentrierten KCNS und Säure auf.

¹⁾ In Abwesenheit von Ionen, welche mit SO_4^{--} -Ion (bzw. Cl^- -Ion) ein schwer lösliches Salz bilden.

²⁾ Besser beim Erkalten des Probierrglases durch Wasser, z. B. unter der Wasserleitung.

Kiew, Polytechnisches Institut Nov. 1925—Jan. 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Studien zur Chemie des Wasserstoffes. VI.¹⁾

Zur Kenntnis der Verbindungen des Wasserstoffes mit Natrium.

Von GUSTAV F. HÜTTIG und FRITZ BRODKORB.

Mit 3 Figuren im Text.

1. Bei der Aufstellung einer Systematik der festen Metall-Wasserstoffverbindungen²⁾ schien es erwünscht die gleichen experimentellen Daten, wie sie in bezug auf das Lithium³⁾, Chrom⁴⁾, Kupfer⁵⁾ und Calcium¹⁾ von uns bereits veröffentlicht wurden, auch in bezug auf ein typisches Alkalimetall⁶⁾ zu besitzen. Wir teilen im Nachfolgenden die Ergebnisse mit, die wir an den aus Natrium und Wasserstoff aufgebauten Systemen erhalten haben.

2. Darstellung des Natriumhydrids: Eine Verbindung von der Zusammensetzung NaH ist in der Literatur⁷⁾ mehrfach beschrieben und in bezug auf einige chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften geprüft worden. Wir können die bisherigen Mitteilungen durch folgende Angaben ergänzen bzw. bestätigen:

¹⁾ Studien zur Chemie des Wasserstoffes. V.: G. F. HÜTTIG u. F. BRODKORB, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 309.

²⁾ *Z. angew. Chem.* **39** (1926), 67; daselbst sind in der 13. Zeile des 14. Abschnittes die Worte „CO und“ zu streichen. Vgl. auch die inzwischen von A. SIEVERTS u. E. ROELL vorgenommenen Veröffentlichungen: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1926), 261; **153** (1926), 289; sowie A. SIEVERTS u. A. GOTTA, *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 105.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **141** (1924), 133.

⁴⁾ l. c. **144** (1925), 341.

⁵⁾ l. c. **153** (1926), 235.

⁶⁾ Wie auch sonst recht häufig, ist das Verhalten des Lithiums dem Wasserstoff gegenüber viel ähnlicher den Erdalkali-, als den Alkalimetallen. Vgl. F. EPHRAIM u. E. MICHEL, *Helv. chim. Acta* **4** (1921), 900 [Zbl. 1922, III, 420].

⁷⁾ Vgl. die Lit.-Angaben in GMELIN-KRAUT's Handbuch (7. Aufl.), Bd. II, 1, S. 282f. u. 501; ferner auch F. G. KEYES, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **34** (1912), 774—88 [Zbl. 1912, II, 999]; F. EPHRAIM u. E. MICHEL, *Helv. chim. Acta* **4** (1921), 762; D. C. BARDWELL, *Journ. Americ. Chem. Soc.* **44**, 2493 [Zbl. 1923, I, 1209].

Läßt man durch metallisches Natrium bei 360° Wasserstoff hindurchperlen, so überzieht sich das Metall mit einer dünnen weißen Hydridschicht, während die größte Menge des metallischen Natriums sein unverändertes Aussehen beibehält. Das Absublimieren des entstandenen Hydrids nach den kälteren Teilen hin, ist bei dieser Temperatur äußerst gering.

Zu einer brauchbaren Darstellungsart führen nur diejenigen Wege, die bei so hohen Temperaturen arbeiten, daß das gebildete Hydrid sofort absublimiert bzw. bei denen die Vereinigung zum Hydrid durch eine Reaktion zwischen metallischem Natriumdampf und Wasserstoff erfolgen kann und das Reaktionsprodukt sich in den kälteren Teilen abscheidet. Unsere endgültige Versuchsanordnung war die folgende (Fig. 1): Auf den Boden eines halb geschlossenen, vertikal aufgestellten Stahl-

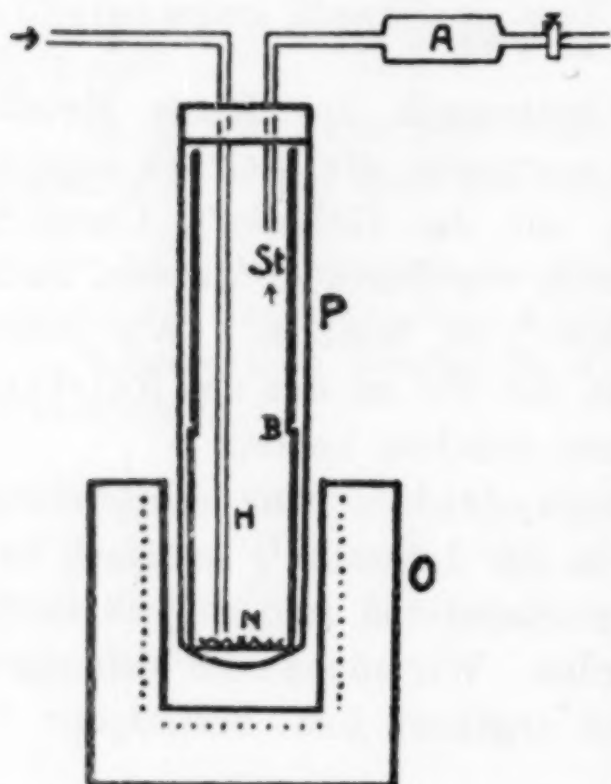


Fig. 1.

Etwa $\frac{1}{4}$ natürlicher Größe.

zylinders wurden etwa 5–10 g reinen metallischen Natriums eingeführt. Die obere Hälfte des Stahlzylinders konnte mit Hilfe eines Bajonettverschlusses von dem unteren Teil abgenommen werden, wodurch ein rasches und bequemes Sammeln des entstandenen Hydridsublimates erfolgen konnte. Das Stahlrohr war von einem Porzellanrohr umgeben, dessen unteres, geschlossenes Ende in einem HERAEUS'schen Tiegelofen eingeführt und oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch diese beiden Öffnungen waren gasdicht zwei schmale Stahlröhren eingeführt, von denen das für die Wasserstoffzufuhr bestimmte Rohr bis fast an die Oberfläche des metallischen Natriums reichte, während das für die Wasserstoffableitung bestimmte Rohr unmittelbar unter dem Stopfen endete.

Der aus diesem Rohr austretende Wasserstoff passierte das Gefäß A und ging dann durch einen Hahn und eine mit Quecksilber gefüllte Waschflasche ins Freie. Der während der Reaktion zugeführte Wasserstoff wurde sorgfältig gereinigt, seine Trocknung erfolgte der Reihe nach vermittlels konz. Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd und metallisches Natrium. Die Temperatur des metallischen Natriums wurde zwischen 700 und 750° gehalten. Läßt man Wasserstoff 4–5 Stunden durch den heißen Reaktionsraum strömen, so scheidet sich an denjenigen Teilen des Einleitungsrohres, bzw. den Wandungen des Stahlgefäßes, die eben aus dem Ofen herausragen, insgesamt etwa 1 g Hydrid ab. Dieses hat das Aussehen von flockigen, aus zarten, schneeweißen Kristallen bestehenden Aggregaten. Dieses Sublimat wurde für die weiteren Versuche verwendet.

Unterhalb dieses Sublimates — also in dem heißeren Teil — setzte sich gleichfalls ein bedeutend schwächeres Sublimat von Hydrid ab, das jedoch mit Natriumkügelchen gemischt war. Bei starkem Durchströmen des Wasserstoffes

wurden weiße Rauchscheiden von Natriumhydrid mitgerissen, die sich nur sehr schwer an den Ableitungsrohren absetzten.¹⁾ Das Sublimat, das sich auf diese Weise zum Teil im Raum *A* absetzte, sah violett aus und bestand aus einem Gemisch von fein verteiltem metallischem Natrium und dem Hydrid (vgl. Abschnitt 7).

3. Die Analysen der Präparate erfolgten so, daß die Wasserstoffmenge volumetrisch gemessen wurde, die das Präparat bei vollständiger Zersetzung mit Wasser liefert. Da hierbei eine direkte Einwirkung von Wasser wegen der heftigen Reaktion nicht in Frage kommt, wurde diese Zersetzung mit Wasserdampf in der in Fig. 2 skizzierten Anordnung vorgenommen.

Im Reaktionsgefäß *A* befindet sich destilliertes Wasser. In das Reaktionsgefäß *B* wird das Präparat aus dem erkalteten Ofen rasch eingeführt, ohne daß es — im Hinblick auf die große Zersetzlichkeit an der Luft — vorerst eingewogen werden könnte. Die Apparatur wird vollständig evakuiert, wobei die Evakuierung der Räume *B* und *A* nacheinander gesondert erfolgt. Dann wird der zur Pumpe führende Hahn geschlossen und die beiden anderen Hähne geöffnet. Aus dem bekannten Volumen der Apparatur und dem am Manometer abgelesenen Druck kann man die bei der Reaktion $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$ sich entwickelnde Wasserstoffmenge bestimmen. Bezüglich der Druckablesung muß man nach beendeter Reaktion durch Abschließen des Raumes *B* dafür sorgen, daß sich der wohl definierte Partialwasserdampfdruck des im Raume *A* vorhandenen reinen Wassers einstellt und von dem abgelesenen Gesamtdruck subtrahiert werde. Die eingewogene Menge Natrium bestimmt man zuletzt durch Titration der im Gefäß *B* entstandenen Natronlauge.

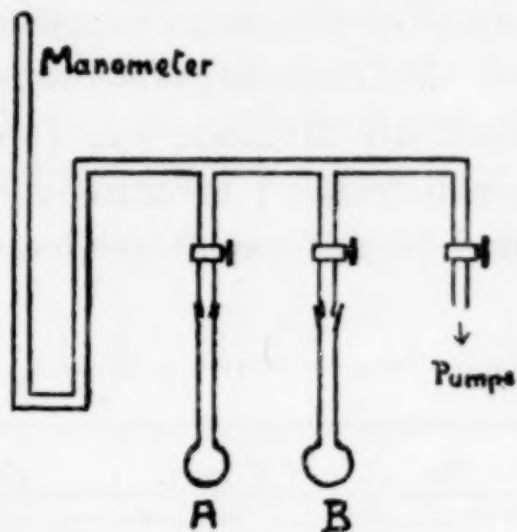


Fig. 2.

Etwa $\frac{1}{5}$ natürlicher Größe.

Diese Analysen zeigten, daß die von uns dargestellten Präparate sehr nahe an die Zusammensetzung NaH herankamen. Bestimmtere Zahlen hier mitzuteilen erübrigt sich hinsichtlich der Beobachtung, daß die präparative Hauptfehlerquelle in der nachträglichen sehr leichten Zersetzlichkeit der Präparate an der Luft zu suchen ist und für die bei den verschiedenen Untersuchungen verwendeten Präparate eine völlige Übereinstimmung mit den Zahlen des Analysenergebnisses nicht gewährleistet werden kann.

4. Mikroskopische und optische Untersuchung: Ein durchlochstes Präparatengläschen wurde oben und unten mit Deckgläschen abgeschlossen, nachdem zuvor in den schmalen Raum zwischen den Deckgläschen das Hydrid eingeführt wurde. Das Bild unter dem Mikroskop zeigte klare, lange, nadelförmige Kristalle,

¹⁾ Vgl. F. EPHRAIM u. E. MICHEL, l. c.

welche zwischen gekreuzten Nicols bei parallelem Licht keine Doppelbrechung zeigten. Die Kristalle gehören demnach dem regulären System an. Möglicherweise haben wir es hier mit einer ähnlichen Erscheinung wie bei Ammoniumchlorid zu tun, wo reguläre Kristalle sich in langen Fasern anordnen.

Nicht unerwähnt darf der Umstand bleiben, daß die Ränder oft starke Doppelbrechung zeigen, daß hingegen in der Mitte immer eine strichförmige Zone ist, die keine Aufhellung zeigt. Angesichts der starken Zersetzlichkeit des Hydrides an der Luft, die selbstverständlich zuerst die Oberflächen ergreifen muß, wird man diese Erscheinungen auf eine beginnende Oxydierung bzw. Hydratisierung zurückführen.

5. Die röntgenspektroskopischen Untersuchungen wurden nach der Methode von DEBYE-SCHERRER in einer im wesentlichen schon früher¹⁾ beschriebenen Anordnung ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgenommen.

Tabelle 1.
Kupferstrahlung.

Nr.	2 d' korr.	$\sin^2 \vartheta/2$	J	Indices	a_w
1	33,0	0,056	<i>s</i>	111 α	5,63
2	36,7	0,069	<i>m</i>	—	—
3	39,8	0,081	<i>s</i>	200 α	5,42
4	42,2	0,091	<i>s</i>	—	—
5	45,5	0,105	<i>st</i>	—	—
6	50,0	0,126	<i>s</i>	220 β	5,54
7	53,0	0,141	<i>s</i>	—	—
8	56,8	0,160	<i>s—m</i>	220 α	5,45
9	62,4	0,191	<i>s—m</i>	—	—
10	66,2	0,213	<i>s—m</i>	113 α	5,53
11	69,7	0,234	<i>ss</i>	222 α	5,51
12	75,2	0,269	<i>m</i>	—	—
13	78,1	0,288	<i>s</i>	—	—
14	88,8	0,360	<i>s</i>	313 α	5,59
15	93,9	0,369	<i>s</i>	204 α	5,47
16	103,3	0,464	<i>s</i>	224 α	5,54
17	106,3	0,485	<i>s</i>	—	—
18	109,2	0,504	<i>s</i>	115 α	5,64
19	117,6	0,567	<i>s</i>	—	—
20	120,6	0,588	<i>s</i>	—	—
21	124,8	0,618	<i>s</i>	440 α	5,54

Es bedeutet hierbei 2 d' (korr.) den in Millimetern ausgedrückten Abstand zweier zusammengehöriger Interferenzstreifen nach Anbringung der Korrektur, welche durch die Stäbchendicke gefordert wird. Ferner ist $\vartheta/2$ der jeweils zugehörige Reflexionswinkel und J die Intensität des Streifens (*st* = stark, *m* = mittelstark, *s* = schwach). Die Indices der die Interferenz bewirkenden

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 143.

Gitterebenen sind in der Kolonne „Indices“ aufgenommen, wobei vermerkt ist, ob die betreffende Strahlung der α - oder β -Strahlung der angewandten Kupferantikathode zukommt.

Da wir schon früher (Abschnitt 3 u. 4) gesehen haben, daß selbst bei vor- sichtigster Handhabung eine teilweise Zersetzung des Präparates durch die Luft nicht völlig hintanzuhalten ist, so wurde zum Vergleich das Spektrum eines weitgehend an der Luft zersetzten Präparates aufgenommen. In der nachstehenden Fig. 3 sind auf der Abszissenachse die Werte $2d'$ (unkorr.) aufgetragen und darüber als I. das Diagramm¹⁾ eines möglichst reinen NaH und darunter als II. das Diagramm eines weitgehend zersetzten Präparates. Man sieht in der Tat, daß diejenigen Linien, die an dem Präparat I. (vgl. Tabelle 1) nicht auswertbar sind, bei dem Präparat II. im allgemeinen erhalten bleiben oder sich verstärken, während die auswertbaren Linien vielfach ganz verschwinden. Bei allen diesen Diagrammen muß auf die große Zahl und die Verschwommenheit der Interferenzstreifen hingewiesen werden.

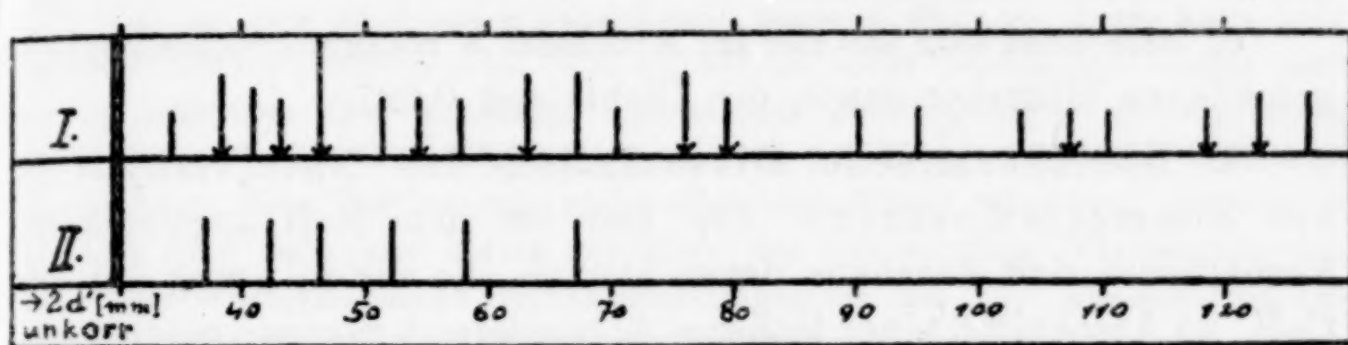


Fig. 3.

In der Kolonne a_w (Tabelle 1) sind aus den Interferenzstreifen, die wir schon auf Grund der vorigen Gegenüberstellung größtenteils als dem NaH zugehörend erkennen mußten, die Gitterabstände a_w berechnet; die zahlenmäßige Übereinstimmung ist recht befriedigend, der Mittelwert $a_w = 5,53$ Ångström.

Wir haben es demnach bei dem NaH mit einer Gitterstruktur zu tun, bei der die Natriumionen ein kubisches flächen-zentriertes Gitter mit der Gitterkonstante $= 5,53$ Ångström darstellen.

Dieses Ergebnis stellt eine wesentliche experimentelle Grundlage für die an anderen Orten²⁾ ausgeführte Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffes dar. Für die Unterstützung bei der Ausführung und Auswertung der Aufnahmen sind wir Herrn Dr. H. JUNG (Jena) zu Danke verpflichtet.

Ein Nachweis der Stellung der negativen Wasserstoffionen auf röntgenspektroskopischem Wege dürfte derzeit nur schwerlich durchführbar sein. Indessen erscheint kaum eine andere Annahme mög-

¹⁾ Vgl. die Darstellung in *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 243.

²⁾ G. Joos u. G. F. HÜTTIG, *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 201.

lich (auch schon im Hinblick auf die Analogie mit dem Lithiumhydrid)¹⁾ als die H'-Ionen sich ihrerseits in das Gitter so einordnen, daß insgesamt ein Gitter vom Steinsalztypus zustande kommt. Dies kann für tiefe Temperaturen mit Sicherheit angenommen werden, während auch nur schon bei Zimmertemperatur eine extrem weitgehende freie Beweglichkeit der H'-Ionen innerhalb des starren Gitters der Na⁺-Ionen vorhanden sein muß (vgl. Abschnitt 7).

6. Die Dichte des NaH ist

a) von H. MOISSAN²⁾ mit 0,92 bestimmt worden;

b) ergab eine von uns nach der Schwebemethode vorgenommene Dichtebestimmung, welche die in einer Schwefelkohlenstoff-Toluolmischung zuerst schwebenden Anteile des Präparates berücksichtigt, bei 20° C den Wert 0,9206;

c) berechnet sich aus der im Abschnitt 5 röntgenspektroskopisch gefundenen Gitterkonstante, die Dichte mit 0,927.

7. Die thermische Dissoziation des Natriumhydrids bei Zimmertemperatur. Die hier bei dem NaH angetroffenen Verhältnisse sind durchaus denen ähnlich, die wir in bezug auf das CaH₂ im Abschnitt 6 einer früheren Abhandlung³⁾ genauer beschrieben haben. Abgesehen von den speziellen Zahlenangaben gilt das dort Gesagte auch hier. Für die zahlenmäßige Charakteristik mögen die nachfolgenden Angaben genügen:

Das Natriumhydrid hat bei Zimmertemperatur einen merklichen Wasserstoffdruck, der größer ist, als der entsprechende Druck bei den Hydriden des Lithiums und Calciums. Über die gemessenen Drucke orientiert die

Tabelle 2.

Lauf. Nr.	N = Anzahl Grammatome Wasserstoff auf 1 Grammatom Na	Wasserstoffdruck = p (mm)				Gesamt- dauer à Stdn.	d (Druck) d (Zeit) i. d. 3. Stde.
		nach 2 Std.	nach 4 Std.	nach 6 Std.	nach à Std.		
1	0,9064	2,1	2,54	2,82	2,969	8	0,19
2	0,870				1,152	16	
3	0,843	0,53	0,74	0,82	0,855	8	0,09
4	0,830				0,399	18	
5	0,822	0,15	0,19	0,22	0,271	27	0,02
6	0,820				0,064	19	
7	0,768	0,2	0,4		1,634	56	0,06
8	0,736	0,37	0,55		1,010	29	0,07

¹⁾ J. M. BIJVOET u. A. KARSEN, vollständiges Lit.-Zitat in *Z. anorg. u. allg. Chem.* 141 (1924), 134, Fußnote 2.

²⁾ H. MOISSAN, *Compt. rend.* 134 (1902), 71.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1926), 313.

Ein konstanter Druck wurde niemals erreicht. Nach einem ursprünglich rascheren Anstieg, steigt dann später der Druck fast direkt proportional mit der Zeit an. Die sonstigen Beobachtungen an der Zeit/Druckkurve waren die gleichen, wie sie auch bei dem Lithium und Calcium ausgeführt und mitgeteilt wurden. Der diesen Beobachtungen offenbar zugrunde liegende Entmischungsvorgang innerhalb der festen Phase vollzieht sich langsamer und erst bei einer weiteren Abbaustufe, als bei Calciumhydrid; das H' -Ion dürfte also hier (und allgemein bei den Alkalihydriden) die relativ stärkste Tendenz zur osmotischen Bindungsart, bzw. die relativ schwächste Tendenz zur stöchiometrischen Bindungsart aufweisen.

Betrachtet man (etwa bei den sechs ersten Versuchen, wo also die Entmischungserscheinungen stark in den Hintergrund treten) in übereinstimmenden Zeiten (z. B. immer nach Ablauf der 2. Stunde die Funktion $p = f(N)$, so ergibt sich für diese (allerdings instabilen) Zustände der auch schon von anderen Systemen her wohlbekannte, charakteristische Abfall des p mit fallendem N .¹⁾

Die bei dem Entmischen entstehende wasserstoffärmere Phase kann kein wasserstofffreies Natrium sein. Ein solches ist nicht beobachtet worden und würde außerdem den bisherigen thermischen Beobachtungen widersprechen. DE FORCRAND²⁾ hat die Bildungswärme von $2NaH$ mit 33 200 cal. bestimmt. Selbst wenn diese Bestimmung nicht allzu zuverlässig wäre (vgl. Abschn. 7), so kann man doch aus dieser mit Hilfe des NERNST'schen Wärmesatzes den zugehörigen Wasserstoffdruck bei Zimmertemperatur mit 10^{-19} Atmosphären abschätzen. Da die bei dem Beginn des Abbaues beobachteten Drucke zwischen 10^{-2} und 10^{-3} Atmosphären liegen, so müssen zum Ausgleich dieses hohen Druckes spätere Anteile vorhanden sein, die den Wasserstoff erheblich fester gebunden enthalten.

Ein besonderes Interesse gilt noch demjenigen Präparat, das sich (vgl. Abschn. 2) in dem Raum A anreicherte. Die Dissoziationserscheinungen, die wir hier bei 20° und 100° beobachteten, waren qualitativ und auch quantitativ durchaus denen ähnlich, die wir an den weißen Hydridpräparaten beobachtet hatten. Nach dem bei 100° ausgeführten Versuche hatte das ursprünglich violette Präparat ein metallisch-dunkles Aussehen erhalten. Man muß daraus schließen, daß dieses Präparat ein Gemenge aus weißem Hydrid und metallischem Natrium darstellte (vgl. auch Abschn. 9). Die Abscheidung einer metallischen Phase unter diesen Bedingungen ist auffallend.

8. Die thermische Dissoziation des Natriumhydrids bei höheren Temperaturen. Völlig verschieden von den bei Zimmertemperatur erhaltenen Ergebnissen, sind die Beobachtungen, die bei höheren Temperaturen angestellt wurden. Ein Natriumhydridpräparat, das zunächst bei Zimmertemperatur bis zu der Gesamtzusammensetzung $NaH_{0,78}$ abgebaut wurde, gab die nachfolgenden Zersetzungswerte:

¹⁾ Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem. 18 (1924), Heft 1, 17.

²⁾ Compt. rend. 140 (1905), 990.

Tabelle 3.
(Bezeichnungsweise wie bei der vorigen Tabelle.)

t	p	N	Q
215	3,2	0,782	19 200
240	7,1	0,637	19 400
270	10	0,53	20 100
270	9,4	0,33	20 000
270	7	0,07	20 500

Hierbei bedeutet t die Versuchstemperatur [Grade Celsius], p den bei dieser Temperatur gemessenen Zersetzungsdruck [mm], N die Anzahl Gramm- atome Wasserstoff auf je 1 Grammatom Natrium und Q die nach dem NERNST- schen Wärmesatz näherungsweise aus p und t berechnete Reaktionswärme [cal.] bezogen auf die Abspaltung eines Moles Wasserstoff.

Bei 240° wurde das ursprünglich weiße Präparat grau. Bei 260° sublimierten geringe Spuren Natrium an die kühleren Stellen des erhitzten Gefäßes. Auffallend ist, daß bei allen hier mitgeteilten Daten sich das Gleichgewicht verhältnismäßig rasch (in etwa 2 bis 4 Stunden) einstellte und dann vollständig konstant (Dauer der Beobachtung der Konstanz über 4 Stunden) blieb. Ebenso ist die Reversibilität der Reaktion fast vollständig.

Da die für die zuerst abgegebenen Wasserstoffanteile berechneten Q -Werte nahezu identisch sind mit den zuletzt ausgetriebenen Anteilen, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß wir es hier mit einem typischen Abbau mit zwei ihrer Zusammensetzung nach während des ganzen Abbaues stets gleichbleibenden Phasen zu tun haben, wovon die eine Phase wasserstoffreies (oder nahezu wasserstoffreies) Natrium darstellt, während die andere Phase einen mindestens der Zusammensetzung $\text{NaH}_{0,78}$ entsprechenden Wasserstoffgehalt besitzt. Wahrscheinlich wird hier die Trennung in zwei Phasen durch den Umstand beschleunigt, daß die eine zu dem Gleichgewicht gehörende Phase (das metallische Natrium) zusammenschmilzt, welche Beobachtung auch direkt mit dem Auge festgestellt werden konnte.

Es muß betont werden, daß die von EPHRAIM und MICHEL, KEYES und TROOST und HAUTEFEUILLE¹⁾ bei höheren Temperaturen gemessenen Dissoziationsdrucke, nach dem NERNST'schen Wärmesatz näherungsweise ausgewertet, zu denselben Q -Werten (21000 ± 1000 cal.) wie unsere Experimente führen. Es muß also doch wohl mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die von DE FORCRAND mit 33000 cal. direkt bestimmte Bildungswärme für 2NaH infolge experimenteller Fehler zu hoch ist.

¹⁾ *Compt. rend.* 78 (1874), 809; *Ann. chim. Phys.* [5] 2 (1874), 273.

Alles in allem muß für das Natriumhydrid angenommen werden, daß ein kleiner Teil des Wasserstoffes sehr locker gebunden ist, und daß nach dessen Entfernung ein von der Zusammensetzung NaH noch immer nicht allzu weit entfernter Bodenkörper zurückbleibt, der den Wasserstoff relativ recht fest bindet und bei Wasserstoffentzug diskontinuierlich zu wasserstofffreiem (oder fast wasserstofffreiem), metallischen Natrium abgebaut wird. Die zahlenmäßige Charakteristik dieses Verhaltens dürfte bei verschiedenen Temperaturen recht verschieden sein.

9. Metallisch aussehende Vereinigungen von Natrium mit Wasserstoff sind in der Literatur ebenfalls ausführlich beschrieben worden, und wenn die dort hierfür angegebenen chemischen Formeln auch vorläufig noch mit großer Vorsicht aufgenommen werden müssen, so kann an der Existenz selbst wohl kein Zweifel bestehen. TROOST und HAUTEFEUILLE haben auch Dissoziationsdrucke gemessen. So ergibt der dort bei der tiefsten Temperatur von 330° gemessene Druck von 28 mm, nach der NERNST'schen Näherungsformel berechnet, den Wert $Q = 21740$ cal. Es muß vermerkt werden, daß dies praktisch der gleiche Wert ist, der sich übereinstimmend auch im vorigen Abschnitt an den salzartig kristallisierenden Hydriden ergeben hat.

Wir haben uns mit dieser Frage gleichfalls experimentell befaßt: Das bei der Darstellung (vgl. Abschn. 2) aus dem Reaktionsgefäß entnommene metallische Natrium enthält ebenfalls noch Wasserstoff. Nachdem von einem Stück die sich an der Oberfläche befindliche weiße Hydridschicht vollständig entfernt wurde, wurde von einem Anteil der Gesamtwasserstoff durch Austreiben bei 450 bis 500° im Vacuum bestimmt und der andere Teil zur Messung der Zersetzungsdrucke verwendet. Es zeigte sich, daß bei verschiedenen Proben der Wasserstoffgehalt entsprechend einer Formel $\text{NaH}_{0,03-0,05}$ schwankte. Die gemessenen Zersetzungsdrucke sind in der nachfolgenden Tabelle 4 aufgenommen, wobei die gleiche Bezeichnungsweise wie bei Tabelle 3 angegeben, benutzt wurde.

Tabelle 4.

t	p	N	Q
220	3,5	0,027	19500
220	3,4	0,024	19600
250	4	0,023	20200
270	7,5	0,017	21200
300	11,5	0,013	21900
300	11,7	0,0128	21900
300	9,0	0,0062	22100

Wir sehen also, daß die hier gemessenen Zersetzungswerte praktisch identisch sind mit den Werten, die wir schon früher (Tabelle 3) erhalten haben und auch von der Größe N recht unabhängig sind. Die nächstliegende (wenn auch nicht unbedingt die einzig mögliche) Annahme ist die, daß der metallisch gebundene Wasserstoff sich während der Messung in den ionogen gebundenen Wasserstoff umwandelt. Dies ist um so wahrscheinlicher, als die Versuche von TROOST und HAUTEFEUILLE sich bis zu einer Temperatur von 430° erstrecken, wo bei dem daselbst angewendeten Druck von 910 mm nach unseren bisherigen Erfahrungen ein salzartiges Hydrid nicht nur dem Gleichgewichte nach zuständig ist, sondern die Einstellung des Gleichgewichtes — zumindest an der jeweiligen Oberfläche — sehr rasch erfolgt (vgl. Abschn. 2). Demnach wäre die metallische Natrium-Wasserstoffverbindung eine instabile Vorstufe zur stabilen ionogenen Bindung.

10. Auf der Grundlage der Versuche von F. EPHRAIM und E. MICHEL kann als sicher angenommen werden, daß die hier für das Natriumhydrid beschriebenen Affinitätsverhältnisse nicht nur prinzipiell, sondern auch zahlenmäßig mit den Verhältnissen bei den Hydriden des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums recht weitgehend übereinstimmen.¹⁾ Irgendwelche neu auftretenden Momente sind dort derzeit nicht zu erwarten und es sind hier auch derartige Untersuchungen bis auf weiteres nicht geplant.

11. Berichtigung zum Abschnitt 9 der Abhandlung „Zur Kenntnis der Verbindungen des Wasserstoffs mit Calcium.“²⁾ Daselbst ist unter J irrtümlich nur die Ionisierungsarbeit für das erste Elektron ($= 141$ Cal.) eingesetzt, wozu aber richtig noch 271 Cal. als Ionisierungsarbeit für das zweite Elektron zugezählt werden müssen, also insgesamt $J = 412$ Cal. ist und die Gitterenergie des Calciumhydrids sich auf dieser Grundlage mit $U = 500$ Cal. ergibt (und nicht 229 Cal.).

¹⁾ Über einen Versuch, diese weitgehende Identität zu erklären, vgl. G. F. HÜTTIG, *Z. angew. Chem.* **39** (1926), 67 ff., Abschn. 27.

²⁾ G. F. HÜTTIG u. F. BRODKORB, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 317 f.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Jena, Physikalisch-chemische Abteilung des chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1927.

Die Abhängigkeit physikalischer Eigenschaften der Mischungen von H_2O und SO_3 von der Konzentration.

VON G. TAMMANN.

Mit 5 Figuren im Text.

Es liegt ein großes experimentelles Material über die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Konzentration gerade für die Schwefelsäurelösungen vor, das aber bisher weder geordnet noch diskutiert worden ist.

In sehr verschiedenen Konzentrationsgebieten der Lösungen von SO_3 in Wasser treten auf den Eigenschaftskurven nach der Konzentration ausgezeichnete Punkte auf. Die Deutung dieser Punkte soll im folgenden versucht werden.

Über die Hydrate, die sich aus den Lösungen von SO_3 in Wasser ausscheiden, gibt die Schmelzkurve Aufschluß (Fig. 1). Ein nach den Regeln der thermischen Analyse ausgearbeitetes Zustandsdiagramm liegt noch nicht vor. Auf der Schmelzkurve finden sich fünf Maxima bei den Zusammensetzungen der Hydrate: $SO_3 \cdot 5H_2O$, $SO_3 \cdot 3H_2O$, $SO_3 \cdot 2H_2O$, $SO_3 \cdot H_2O$ und $2SO_3 \cdot H_2O$, die Temperaturen dieser Maxima sind die Schmelzpunkte der aufgezählten Hydrate.

Bei $15-20^\circ$ sind diese Hydrate bis auf das Hydrat $2SO_3 \cdot H_2O$ flüssig, bei diesen Temperaturen sind die Eigenschaften der flüssigen Mischungen in der Regel bestimmt worden. Im Konzentrationsgebiet von $20-95\%$ werden in den flüssigen Mischungen die Moleküle desjenigen Hydrates vorwalten, deren Zusammensetzung sich von der Konzentration der Mischung am wenigsten unterscheidet. Außer diesen Molekülarten, die sich kristallbildend betätigen, können in den flüssigen Mischungen noch andere vorhanden sein, die Kristalle nicht bilden, weil ihre Sättigungskonzentration nicht erreicht wird, oder weil die spontane Entstehung der ihnen entsprechenden Kristallart behindert ist, das mag besonders in den Lösungen mit weniger als 30% SO_3 der Fall sein.

I. Die ausgezeichneten Punkte in der Nähe der Zusammensetzung H_2SO_4 .

Ein Teil der Eigenschaften zeigt ausgezeichnete Punkte bei der Zusammensetzung H_2SO_4 (81,6% SO_3) ein anderer solche bei der Zusammensetzung 80,4% SO_3 .

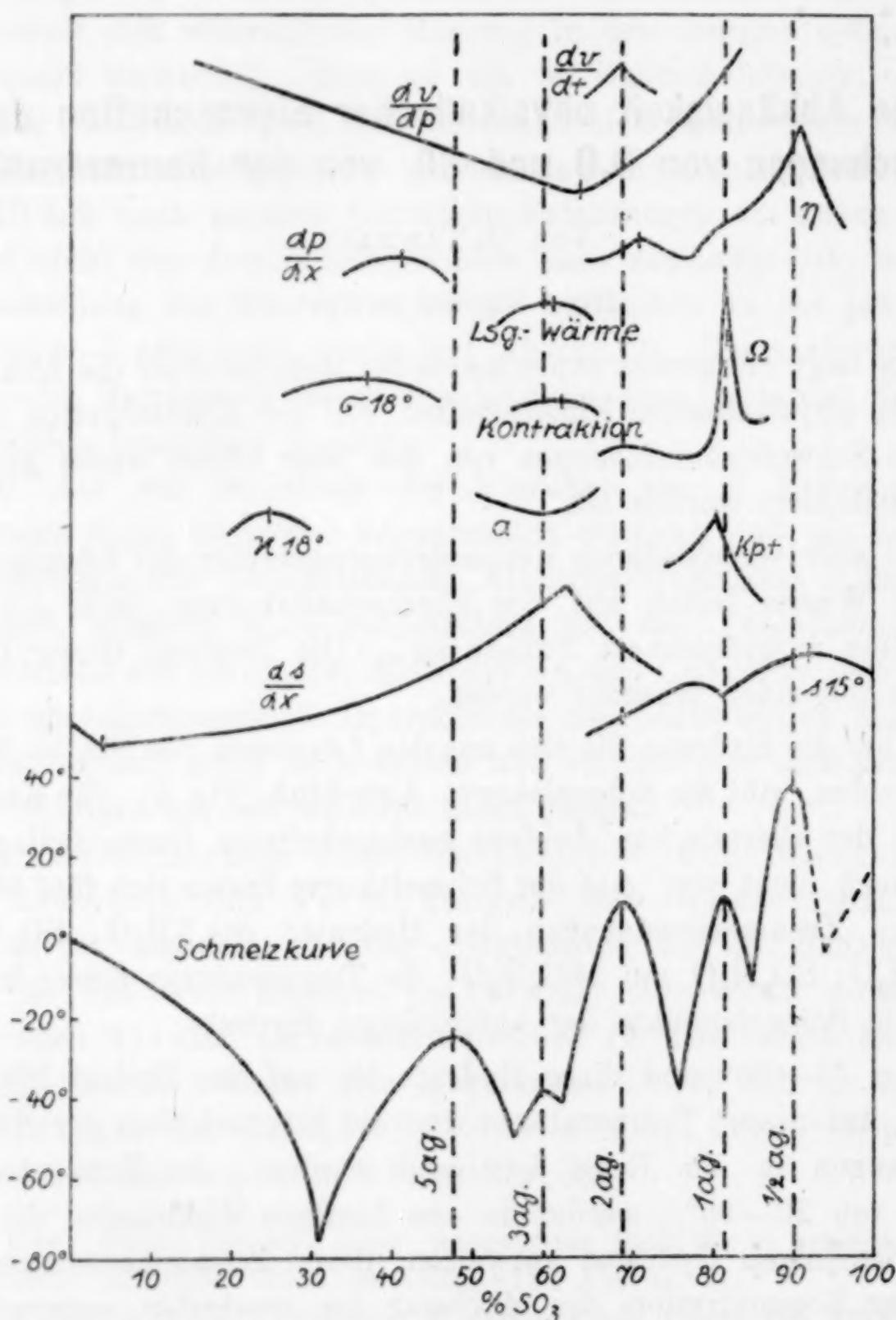


Fig. 1.

1. Die Eigenschaften der ersteren Gruppe sind:

a) Der elektrische Widerstand und die Dichte, auf deren Kurven sich bei der Zusammensetzung: H_2SO_4 , Spitzen finden.¹⁾

¹⁾ R. KNIETSCH, *Ber.* 34 (1901), 4069.

b) Auf den Kurven der Viscosität und der capillaren Steighöhen¹⁾ scheinen bei der Zusammensetzung: H_2SO_4 , Wendepunkte zu liegen.

c) Auf den Kurven der spezifischen Wärmen und der Lösungswärmen¹⁾ wären bei der Zusammensetzung H_2SO_4 Knicke zu erwarten, doch können diese so schwach ausgeprägt sein, daß bei der Genauigkeit der betreffenden Messungen sie nicht merklich werden.

2. Dagegen findet sich auf der Kurve der Siedepunkte ein ausgeprägtes Maximum bei 80,4% SO_3 . Auch die Dichte zeigt in der Nähe dieser Zusammensetzung ein flaches Maximum bei 79% SO_3 .

Die Wirkung eines Zusatzes je eine der beiden Komponenten zu einer ihrer Mischungen wird von ihrer molekularen Zusammensetzung abhängen.

Enthält die flüssige Mischung eine nur wenig dissoziierte Molekülart, so werden die Zusätze jeder der beiden Komponenten wie Zusätze eines fremden Stoffes wirken, wodurch auf der Kurve der Eigenschaft in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgezeichneter Punkt entstehen muß. Dieser kann einer Spitze ähneln, oder ein Maximum oder Minimum sein, wenn die Wirkungen der Zusätze beiden Komponenten ihrer Richtung nach dieselben sind, oder wenn sie ihrer Richtung nach verschieden sind, ein Wendepunkt sein.

Wenn aber die flüssige Mischung mehrere stärker dissoziierte Hydrate enthält, so werden die Zusätze beider Komponenten auf die molekulare Zusammensetzung in fast gleicher Weise wirken, weil die Zusätze die Dissoziation zurückdrängen und zwar in fast derselben Weise. Die molekulare Zusammensetzung sucht sich gegenüber der willkürlichen Konzentrationsänderung unverändert zu erhalten. Dementsprechend wirken beide Zusätze auf eine Eigenschaft nach demselben Gesetz.

Daher ist nur die Zusammensetzung des in der Schmelze am wenigsten dissoziierten Hydrates durch einige ausgezeichnete Punkte kenntlich. Bei den der anderen Hydrate fehlen sie, oder hängen wie beim Hydrat $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ von anderen Bedingungen ab und nicht direkt von der molekularen Zusammensetzung.

1. Die Eigenschaftsänderungen bei der Zusammensetzung: H_2SO_4 .

a) Das elektrische Leitvermögen ist proportional dem Produkt aus der Ionenzahl und dem reziproken Wert der Ionenreibung

¹⁾ KNIETSCH, l. c.

Durch Zusätze zu einer chemisch homogenen Flüssigkeit wird die Ionenzahl stark vergrößert. Nähert sich die Konzentration der flüssigen Mischung von H_2O und SO_3 durch Zusatz von SO_3 der Zusammensetzung: H_2SO_4 , so nimmt die Zahl der Ionen ab und nach Überschreitung dieser Zusammensetzung wächst sie, während die Ionenreibung sich relativ wenig und in ganz anderer Weise ändert, wie aus dem Wendepunkt der Viscositätskurve zu schließen ist. Es muß daher, wenn die Größe der Zusätze größer ist als der Dissoziationsgrad von H_2SO_4 in H_2O und SO_3 , auf der Kurve des Leitvermögens in Abhängigkeit von der SO_3 -Konzentration eine scheinbare Spitze erscheinen. In Wirklichkeit wird die Spitze abgestumpft sein, da jener Dissoziationsgrad von Null verschieden sein wird, doch dürfte der Nachweis hiervon nicht leicht auszuführen sein. Die scheinbare Spitze liegt nach R. KNIETSCH bei 99,90 bis 99,95% H_2SO_4 . Die Bestimmungen von F. KOHLRAUSCH scheinen bei der fraglichen Konzentration durch geringe Analysenfehler weniger genau zu sein, da hier die Spitze bei 90,74 bis 99,75% H_2SO_4 liegt.

b) Die Dichte der SO_3 -Lösungen zeigt bei 81% SO_3 ein Minimum, bei 79,7% SO_3 ein Maximum.

Das Minimum mit dem Dichtewerte 1,8388 (bei 15°) liegt nicht bei der Zusammensetzung: (H_2SO_4 81,6% SO_3), denn hier fand R. KNIETSCH den Wert 1,8500, es ist also deutlich zu kleineren SO_3 -Konzentrationen verschoben.

Würden die Dichten sich linear mit der Konzentration ändern, also auf der Geraden, ab Fig. 2, so würden sich die inneren Drucke ebenfalls linear ändern. Die wahren Dichten ändern sich aber auf der Kurve cd .

Die Differenzen der Ordinaten von cd und ab : Δs , bestehen aus den Teilen Δs_K und Δs_{K_0} . Der Teil Δs wird durch die Änderung des inneren Drucks K bedingt. Diese Änderung ist gleich dem inneren Druck in der Lösung minus dem nach der Mischungsregel berechneten inneren Druck. Der Teil Δs_0 gibt die Änderung der Dichte bei der Mischung beider Komponenten beim inneren Druck der Lösung an.

Die Werte Δs haben ein Minimum bei 81,3% SO_3 , denn eine Parallele zu ab tangiert die Kurve cd bei dieser Konzentration.

Wenn die Δs_0 -Kurve steiler verläuft als die Linie ab , so könnte das Minimum der Δs_K -Werte auf 81,6% SO_3 fallen, entsprechend der allgemeinen Erfahrung, daß der innere Druck bei Zusätzen zu einer chemisch homogenen Flüssigkeit wächst. Die Schmelze H_2SO_4

würde sich dann auch in dieser Beziehung wie eine chemisch homogene Flüssigkeit verhalten.

Das Maximum der Dichte bei 79,7% SO_3 könnte durch ein Maximum des Δs_0 -Werts in der Nähe dieser Konzentration bedingt sein.

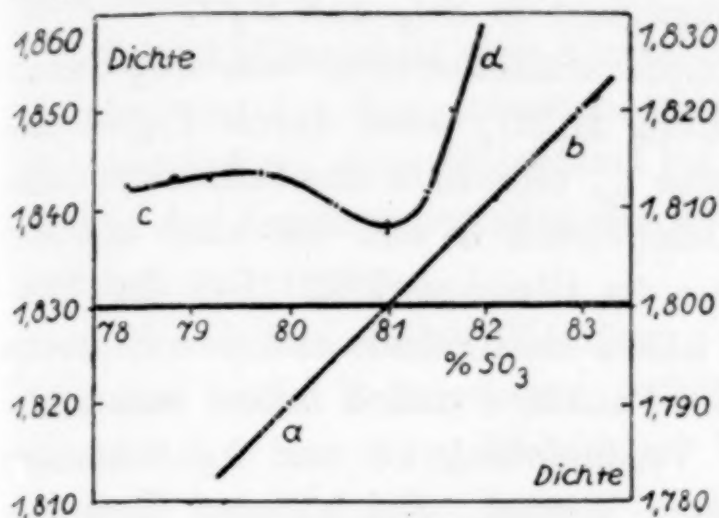


Fig. 2.

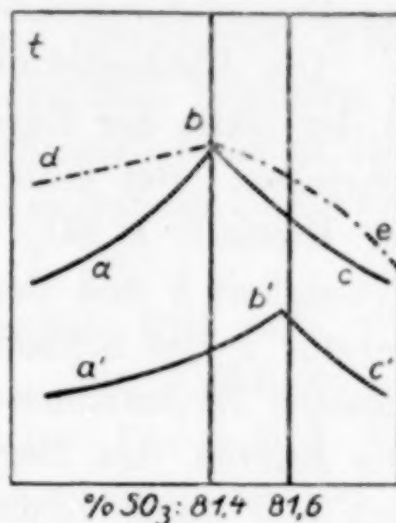


Fig. 3.

2. Beim Sieden der Flüssigkeit H_2SO_4 wächst die Siedetemperatur von 273° bis 317° . Der sich entwickelnde Dampf ist SO_3 -reicher als die Flüssigkeit, daher verschiebt sich die Konzentration

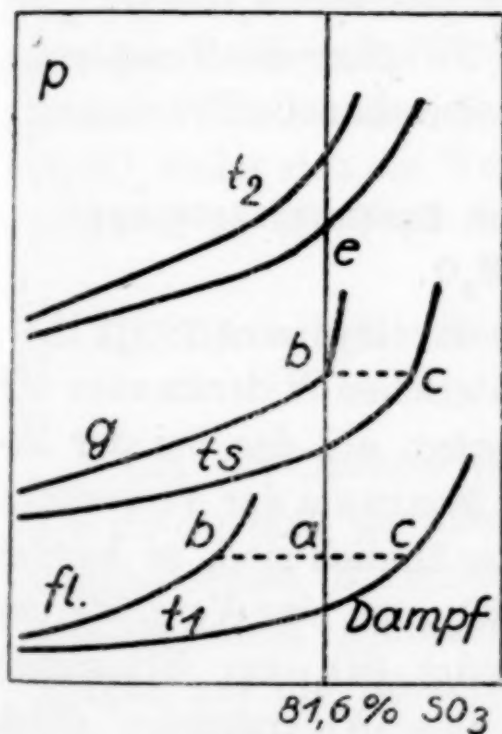


Fig. 4.

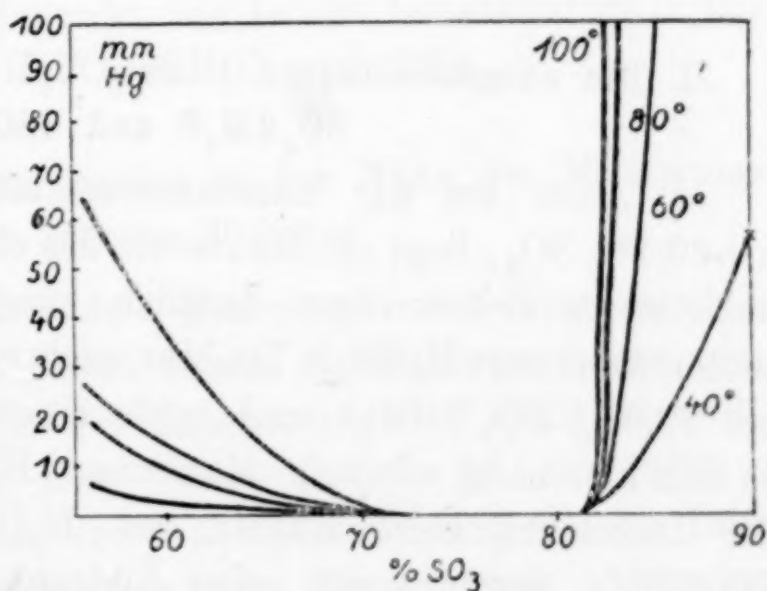


Fig. 5.

von 81,6 bis 80,4% SO_3 , hier wird der maximale Siedepunkt erreicht und die Flüssigkeit mit 80,4% SO_3 destilliert ohne weitere Änderung ihrer Zusammensetzung. Beim Siedepunkt ist aber die Schmelze H_2SO_4 merklich in H_2O und SO_3 dissoziiert und daher der Dampf am flüchtigeren SO_3 reicher als die Flüssigkeit. In Fig. 3 ist die Kurve abc die des Siedebeginns. Sie gibt auch die

Zusammensetzungen der Flüssigkeiten an, welche mit den Dämpfen der punktierten Linie ebd im Gleichgewicht sind. Mit abnehmendem Druck verschiebt sich das Maximum der Siedepunktskurve zu höheren SO_3 -Gehalten, worauf die untere Kurve deuten soll. Dieser Verschiebung des maximalen Siedepunkts entspricht eine Abnahme des Dissoziationsgrades der Flüssigkeit in SO_3 und H_2O .

Die Abhängigkeit der Dampfdruckisothermen vom SO_3 -Gehalt in der Nähe der Zusammensetzung H_2SO_4 wird durch Fig. 4 beschrieben. Bei einer Temperatur t_1 , unterhalb des Schmelzpunktes der Kristalle H_2SO_4 , ist ihr Dampfdruck a und sie sind mit der Flüssigkeit b und dem Dampf c im Gleichgewicht. Bei der Temperatur t_s des Schmelzpunktes haben die Kristalle und ihre Schmelze dieselbe Zusammensetzung, die Punkte a und b fallen zusammen. Die Kurven des Beginns der Verdampfung eb und bg schneiden sich hier unter einem bestimmten Winkel. Bei höheren Temperaturen fehlt dieser Knick auf den Kurven des Beginns der Verdampfung der Flüssigkeiten, und mit wachsender Temperatur wird das Konzentrationsintervall des schnelleren Druckanstieges zu kleineren SO_3 -Gehalten verschoben. Von R. KNIETSCH sind die Kurven des Beginns der Verdampfung für die Mischungen von H_2O u. SO_3 bei mehreren Temperaturen bestimmt, Fig. 5. Je höher die Temperatur, bei um so geringeren SO_3 -Gehalten beginnt der schnelle Druckanstieg.

II. Die ausgezeichneten Punkte bei den Zusammensetzungen:

$\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

a) Auch bei der Zusammensetzung des Hydrates $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bei 69,1% SO_3 , liegt ein Maximum des elektrischen Widerstandes Ω ,¹⁾ doch ist es viel weniger deutlich ausgeprägt als das bei der Zusammensetzung: H_2SO_4 . Da hier auch ein Maximum der Viscosität η bei 70,6% SO_3 ²⁾ liegt, und beide einander ähnlich sind, so handelt es sich hier nicht wie beim Maximum: H_2SO_4 , um eine Vergrößerung der Ionenzahl beim Zusatz von H_2O oder SO_3 zur Flüssigkeit $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sondern um eine Änderung des Widerstandes durch Änderung der Ionenreibung.

b) Auch dem Hydrat $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit 90,5% SO_3 entspricht ein Maximum der Viscosität bei 90,8% SO_3 (20°),¹⁾ der elektrische Widerstand ist in diesem Konzentrationsintervall nicht gemessen worden.

¹⁾ R. KNIETSCH, l. c.

²⁾ W. C. RÖNTGEN u. SCHNEIDER, *Wied. Ann.* 29 (1886), 165.

Ein Dichtemaximum findet sich bei etwas höherer Konzentration (91,9% SO_3), 315° es ist deutlich zu höheren SO_3 -Gehalten verschoben, während das Dichtemaximum bei H_2SO_4 zu kleineren Konzentrationen verschoben ist. Die Gründe hierfür sind wohl ganz analog dem dort erörterten.

Die Abhängigkeit der Viscosität und des elektrischen Widerstandes von der Konzentration gaben also deutliche Hinweise auf die Anhäufung einer Molekülart bei einer bestimmten Konzentration, welche der Zusammensetzung der Kristallarten singulärer Zusammensetzung entsprechen.

Ein spitzenartiges Maximum der Viscosität tritt auf, wenn folgende beide Bedingungen erfüllt sind: 1. Die Flüssigkeit im wesentlichen aus einer Molekülart besteht, daher finden sich diese Maxima bei Konzentrationen, denen die Zusammensetzung der aus der betreffenden Mischung sich ausscheidenden Kristallart entspricht. 2. Das Molekularvolumen der betreffenden Molekülart größer ist als das der anderen Molekülarten des betreffenden Konzentrationsgebietes.

Wenn die zweite Bedingung nicht erfüllt ist, so kann an Stelle des Maximums ein Wendepunkt auftreten, das Maximum des spezifischen Widerstandes aber bestehen bleiben. Bei der Konzentration H_2SO_4 findet sich ein Wendepunkt, den beiden benachbarten Hydraten kommen zu die Formeln $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ und $2SO_3 \cdot H_2O$.

III. Die ausgezeichneten Punkte in der Nähe des Maximums des inneren Druckes.

Bei der Konzentration des Maximums der Kompressibilität: $1/v \cdot dv/dp$ muß der innere Druck seinen Maximalwert haben, da mit zunehmendem Binnendruck die Kompressibilität abnimmt und mit abnehmendem zunimmt. Der innere Druck ist seinerseits von Einfluß auf die Kontraktion und Wärmeentwicklung bei der Bildung der Lösungen. Wären diese nur vom Binnendruck abhängig, so sollten sie maximale Werte bei der Konzentration des Maximums der Kompressibilität aufweisen.

Das Minimum der Kompressibilität bei 18° liegt bei 63,6% SO_3 (78% H_2SO_4),¹⁾ während die maximale Kontraktion bei der Bildung von je 100 cm³ Lösung aus H_2SO_4 und H_2O zwischen

¹⁾ W. C. RÖNTGEN u. SCHNEIDER, l. c.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 161.

59,6 und 63,6% SO_3 liegt,¹⁾ hier liegt auch das Maximum der Bildungswärmen von je 100 cm³ Lösung.¹⁾ Für kleinere Intervalle der prozentischen Zusammensetzung hat MENDELEJEW¹⁾ die Änderungen der Dichte, ds/dx , berechnet. Diese Werte haben ein sehr ausgesprochenes Maximum bei 62,0% SO_3 . Innerhalb der Fehlergrenzen liegen diese durch den inneren Druck bedingten ausgezeichneten Punkte bei derselben Konzentration.

Die Wärmeausdehnung dv/dt der Lösungen steht in enger Beziehung zum Binnendruck. Mit wachsendem äußeren oder inneren Druck nimmt beim Wasser dv/dt zu, bei den anderen Flüssigkeiten ab. In den Mischungen zweier Flüssigkeiten, deren dv/dt mit wachsendem äußeren Druck abnimmt, wird bei der Konzentration des maximalen Binnendrucks, der minimalen Kompressibilität, ein Minimum der dv/dt -Werte liegen. Wenn für beide flüssige Komponenten dv/dt mit wachsendem Druck zunimmt, so wird bei der Konzentration des Minimums der Kompressibilität ein Maximum des dv/dt -Werts liegen, und wenn der Druckeinfluß auf die dv/dt -Werte beider Komponenten verschieden ist, so wird dem Minimum der Kompressibilität ein Wendepunkt der dv/dt -Werte entsprechen.

Die dv/dt -Werte der Schwefelsäurelösungen haben bei etwa 89% H_2SO_4 (67,5% SO_3) ein Maximum.¹⁾ Hieraus folgt, daß mit dem Druck die dv/dt -Werte der H_2SO_4 wie die des Wassers wachsen. Die Konzentration des Maximums der dv/dt -Werte kann einen Fehler von 5% haben, das Maximum kann also auch bei der Konzentration des Minimums der Kompressibilität liegen. Eine Verschiebung des Maximums der dv/dt -Werte gegen das Minimum der Kompressibilität kann auch stattfinden, wenn die inneren Drucke der beiden Komponenten und ihrer Mischungen sich mit der Temperatur nicht in gleicher relativer Weise ändern.

Die Absorptionskoeffizienten a von Sauerstoff oder Stickstoff in den H_2SO_4 -Lösungen haben ein flaches Minimum bei 58,7% SO_3 (72% H_2SO_4)²⁾. Der Hauptteil der Gaslöslichkeit im Wasser ist der Molekülart I des Wassers zuzuschreiben.³⁾ Mit wachsenden SO_3 -Gehalt nimmt der innere Druck zu und die Konzentration der Molekülart I ab. Daher kann sehr wohl in der Nähe des Minimums der Kompressibilität ein Minimum der Gaslöslichkeit liegen.

¹⁾ MENDELEJEW, Dichte der Lösungen, russ. 1887, 199.

²⁾ CH. BOHR, Z. phys. Chem. 71 (1910), 47.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 17.

IV. Die ausgezeichneten Punkte im Konzentrationsgebiet
unter 40% SO_3 .

a) Die Oberflächenspannung, σ , hat bei 36,7% SO_3 (45% H_2SO_4) ein sehr flaches Maximum.¹⁾ Die Bedingung für das Auftreten dieses Maximums ist die Gleichheit der Zusammensetzung der Oberflächenschicht mit der im Inneren der Flüssigkeit. Bei Konzentrationen, die kleiner sind als die des Maximums der Oberflächenspannung ist die Oberflächenschicht reicher an Wasser als das Innere der Lösungen, und bei Konzentrationen, die größer sind als die des Maximums, ist sie ärmer an Wasser. Die Bedingung des Maximums der Oberflächenspannung ist eine nur ihr eigentümliche, daher ist die Koinzidenz seiner Konzentration mit dem ausgezeichneten Punkte anderer Eigenschaften nicht zu erwarten, was auch zutrifft.

b) Die Änderung des Dampfdrucks mit dem Prozentgehalt an H_2SO_4 : dp/dx , hat nach den Messungen von SOREL²⁾ ein Maximum zwischen 50—51% H_2SO_4 (41,2% SO_3) für 30—50°.³⁾ Die Bedingung dieses Maximums ist eine ziemlich komplizierte und nur ihm eigentümlich, daher kann auch die Konzentration dieses Maximums mit den Konzentrationen anderer ausgezeichneter Punkte nicht zusammenfallen.

c) Das spezifische Leitvermögen, κ bei 18°,⁴⁾ hat ein Maximum bei 24,5% SO_3 (30% H_2SO_4). Bei der Konzentration dieses Maximums ist die relative Änderung der Ionenreibung gleich der relativen Änderung der Ionenzahl.

d) Auf der Kurve der Dichteänderung mit der Konzentration, der ds/dx -Kurve, findet sich bei 5% H_2SO_4 (4,1% SO_3) ein deutliches Minimum.⁵⁾ Beim Minimum kompensieren sich die Änderungen von ds_0/dx und ds_K/dx . Bei den ersten Zusätzen überwiegt das

¹⁾ W. C. RÖNTGEN u. SCHNEIDER, *Wied. Ann.* 29 (1886), 165.

²⁾ Physik.-chem. Tabellen 1923, 1394.

³⁾ In der vielbenutzten Tabelle der Dampfdrucke von Schwefelsäure-Wassergemischen von REGNAULT scheint sich in den Drucken bei 20 und 30° bei 52,13% ein Fehler zu finden, denn die $\Delta p/\Delta x$ -Werte haben bei 50% H_2SO_4 nicht ein Maximum, sondern ein Minimum zwischen zwei Maxima.

⁴⁾ F. KOHLRAUSCH.

⁵⁾ D. MENDELEJEV, *Dichten der Lösungen*, russ. 1887, 214.

Glied ds_K/dx , weil die Volumenänderung durch Abnahme der Molekülart I größeren Volumens für die durch den ersten Zusatz bewirkte Erhöhung des Binnendrucks am größten ist.

Die stärkere Wirkung der ersten Zusätze auf die Dichte des Wassers ist eine häufig vorkommende Erscheinung, doch nicht eine allgemeine, weil sie durch die ds_0/dx -Werte kompensiert werden kann.

Zusammenfassend darf man die physikalischen Eigenschaften flüssiger binärer Mischungen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Konzentration in drei Gruppen einteilen.

1. Eigenschaften, deren Abhängigkeit von der Konzentration in sehr losem Zusammenhang mit der molekularen Zusammensetzung der Lösungen steht. Den ausgezeichneten Punkten dieser Eigenschaften kommen ganz spezielle Bedingungen zu, die von der molekularen Zusammensetzung direkt nicht beeinflusst werden. Zu dieser Gruppe gehören: Die Oberflächenspannung, der Dampfdruck und in einem gewissen Konzentrationsintervall der spezifische Widerstand und die Dichte.

2. Eigenschaften, welche direkt von der Änderung des inneren Drucks abhängen. Die Kompressibilität, die Wärmeentwicklung und die Volumenänderung bei der Mischung.

3. Mit der molekularen Zusammensetzung der Mischungen hängt vor allem die Schmelzkurve eng zusammen, sie sagt uns am meisten über die Zahl und Zusammensetzung der Molekülarten in den flüssigen Mischungen. Indem sie diejenigen Molekülarten aufweist, welche sich kristallbildend betätigen.

Nächst der Schmelzkurve ist es die Abhängigkeit der Viscosität, die uns die größte Zahl der Molekülarten in den flüssigen Mischungen aufweist. Eine flüssige Mischung, in der die Zahl einer Molekülart ein Maximum hat, ist durch ein Maximum der Viscosität ausgezeichnet. Die Untersuchungen von N. S. KURNAKOW¹⁾ und seiner Mitarbeiter haben neuerdings diese Erfahrung in weiterem Umfange begründet.

Das häufig spitzenartig ausgebildete Maximum der Viscosität bedingt ein Maximum des spezifischen Widerstandes. Wenn die Molekülart, bei deren Zusammensetzung ein Maximum der Viscosität zu erwarten ist, ein besonders kleines Molekularvolumen hat,

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 81.

fehlt das Maximum der Viscosität und an seiner Stelle findet man einen Wendepunkt, der mit einem Maximum des spezifischen Widerstandes bei derselben Konzentration liegt.

Aber auch die Viscositätsabhängigkeit von der Konzentration zeigt nicht alle Molekülarten in den flüssigen Mischungen an, bei den Zusammensetzungen der starken dissoziierten Molekülarten fehlen die Maxima die Viscosität oder flachen sich ab und verschieben sich nach der Komponente höherer Viscosität hin.¹⁾

¹⁾ O. FAUST, *Z. phys. Chem.* **79** (1912), 97.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1927.

Bestimmung des Kupfers in Gegenwart anderer Metalle durch potentiometrische Titration mit Chromchlorür.

Von E. ZINTL und G. RIENÄCKER.

Mit 4 Figuren im Text.

Titantrichlorid hat sich zur potentiometrischen Bestimmung einer Reihe von Metallen als sehr geeignet erwiesen.¹⁾ Nachfolgend soll nun über potentiometrische Titrationsmethoden berichtet werden, die auf der Verwendung von Chromosalz als Maßlösung beruhen.

Chromosalze erscheinen zunächst vielleicht ungeeignet für volumetrische Zwecke. Ihre Lösungen sind sehr luftempfindlich und entwickeln nach BERTHELOT außerdem schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff, wenn sie freie Säure enthalten. W. TRAUBE, E. BURMEISTER und R. STAHN²⁾ wiesen aber schon vor kurzem nach, daß diese Wasserstoffentwicklung selbst bei längerem Kochen stark mineralsaurer Chromosalzlösungen minimal ist, wenn gewisse katalytisch wirkende Stoffe (Platinmetalle, Gold, Kupfersalze, Arsen- und Antimonsulfide, gewisse Formen der Kieselsäure) abwesend sind.

Die Luftempfindlichkeit der Chromosalzlösungen steht ihrer maßanalytischen Verwendung nicht im Wege; auch andere, viel gebrauchte Reduktionsmittel, wie Titantrichlorid, müssen unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Die unten beschriebene einfache Apparatur ermöglicht eine bequeme Handhabung oxydabler Lösungen bei volumetrischen Bestimmungen. Wir fanden in Übereinstimmung mit den Angaben von TRAUBE, BURMEISTER und STAHN, daß reine Chromchlorürlösungen unter Ausschluß der Luft ihren Wirkungswert viele Tage hindurch praktisch unverändert beibehalten. Sie sind ebenso stabil wie andere luftempfindliche Reduktionsmittel unter diesen Bedingungen und es ist deshalb wahrscheinlich, daß die mit der Zeit zu beobachtende geringe Titerabnahme nicht von einer Wasserstoffentwicklung, sondern von Spuren Sauerstoff herrührt, die allmählich in die Vorratsflasche eindringen.

¹⁾ Vgl. z. B. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 397; **146** (1925), 281; **14** (1925), 291; **147** (1925), 256; **155** (1926), 84.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 57.

Weiterhin besitzen Chromosalze eine Reihe von Vorzügen gegenüber dem Titantrichlorid. Sie wirken in saurer Lösung nicht nur stärker reduzierend, so daß z. B. der Titrationsbereich in 5%iger Salzsäure um etwa 300 Millivolt erweitert wird, sondern meist auch mit viel größerer Geschwindigkeit. Nach den letzten Messungen von G. GRUBE und L. SCHLECHT¹⁾ liegt das Normalpotential Cr(III)/Cr(II) in schwach saurer Lösung bei rund $-0,4$ Volt gegen die Wasserstoffelektrode, das Normalpotential Ti(IV)/Ti(III) in normalsaurer Chloridlösung nach KOLTHOFF²⁾ bei rund 0 Volt.

Chromosalzlösungen lassen sich ferner leicht in reinem Zustand herstellen durch Reduktion von Bichromat mit Zink und Säure, Fällen des schwerlöslichen Chromoacetats, Auswaschen des Niederschlags und Auflösen in Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Darstellung eisenfreier Titanlösungen ist umständlicher und die käuflichen Präparate enthalten meist über 1% Eisen; eisenfreie Lösungen werden von verschiedenen Firmen zur Zeit nur in den Preislisten geführt.

Nach unseren Versuchen scheinen Chromosalze in der Metallanalyse vielseitiger Verwendung fähig zu sein. Wir konnten bis jetzt nicht nur Einzelbestimmungen in Gegenwart zahlreicher anderer Metalle, sondern auch die gleichzeitige Titration mehrerer Metalle in einer Operation durchführen.

TH. F. BUEHRER und O. E. SCHUPP jr.³⁾ verwendeten bereits Chromchlorür zur Bestimmung von Eisen und Kupfer in metallurgischen Produkten; auf ihre Arbeit soll in einer späteren Mitteilung eingegangen werden.

O. DIMROTH und F. FRISTER⁴⁾ benützten Chromchlorür zur Titration von $\gamma\gamma'$ -Dipyridyl und fanden, daß es bei Luftausschluß „ein recht bequemes, zur Titration gut geeignetes Reduktionsmittel“ darstellt, „das seinen Titer mit der Zeit kaum ändert“.

Herstellung der Kupfer-Standardlösung.

Die Lösung von käuflichem Kupfersulfat wurde mit einigen Tropfen Perhydrol und etwas destilliertem Ammoniak versetzt, wobei Kupferhydroxyd und das vorhandene Eisen als Ferrihydroxyd ausfielen. Das angesäuerte Filtrat wurde zur Kristallisation ein-

¹⁾ *Z. Elektroch.* 32 (1926), 178.

²⁾ *Rec. trav. chim.* 43 (1924), 769.

³⁾ *Ind. Eng. Chem.* 18 (1926), 121.

⁴⁾ *Ber.* 55 (1922), 3695.

geengt und aus der schwefelsauren Lösung der Kristalle das Kupfer bei 2 Volt Badspannung elektrolytisch auf Platin abgeschieden. Man löste dann das Metall in destillierter Salpetersäure und führte wiederum in das Sulfat über durch Abrauchen mit Schwefelsäure in einem Platintopf. Das Salz wurde nochmals umkristallisiert und eine roh abgewogene Menge zu 5 Litern gelöst. Die genaue Titerstellung erfolgte elektrolytisch nach der Methode von F. FOERSTER.¹⁾

Apparatur.

Die Titration erfolgt in einem Becherglas, das auf einer elektrischen Heizplatte steht und mit einer vierfach durchbohrten Flaschenkappe aus Gummi²⁾ verschlossen ist (Fig. 1). Durch die zentrale Bohrung geht das als Rührerführung und Gasauslaß dienende Glasrohr *F*, an dem mit Gummistopfen das Röhrchen *S* befestigt ist; letzteres dient zum Auffangen des durch den Gasstrom aus *F* mitgenommenen Kondenswassers. Der Rührer wird durch einen kurzen Gummischlauch mit der Achse des Motors verbunden, dessen Tourenzahl in der BARKHAUSEN'schen³⁾ Schaltung verändert werden kann. Durch die drei exzentrischen Bohrungen der Gummikappe werden die Bürettenspitze, der Heber der Normalelektrode *N* und ein **T**-Stück eingeführt, das als Einleitungsrohr für Kohlendioxyd und gleichzeitig als Träger der Indicatorelektrode dient. Letztere besteht aus einem glatten Platindraht, der oben in ein kurzes Glasrohr eingeschmolzen und mit einer Klemmschraube verlötet ist. Sofern bei den einzelnen Bestimmungen nichts anderes angegeben ist, wird der Draht vor jeder Bestimmung in heißer Chromschwefelsäure gebadet, abgespült und in der Flamme ausgeglüht.

Als Normalelektrode benützten wir eine mit gesättigter Chlorkaliumlösung und festem Chlorkalium beschickte Calomelzelle *N*. Nach MICHAELIS⁴⁾ beträgt ihr Potential bei 20° gegen die Wasserstoffelektrode 249 Millivolt und hieraus berechnet sich der Unterschied gegen die Normalcalomelektrode zu 35 Millivolt, wenn man das Potential der letzteren mit 284 Millivolt gegen die Wasserstoff-

¹⁾ *Ber.* **39** (1906), 3029.

²⁾ Die Kappe wird auf einer glatten Holzunterlage gedehnt und mit einem engen, scharfen Korkbohrer durchbohrt. Mit einer Kappe konnten etwa 100 Titrationen in heißer Salzsäure ausgeführt werden. Vor der Verwendung muß die Kappe mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden, damit sie an die heiße Titrationslösung nichts abgibt.

³⁾ *Phys. Z.* **13** (1912), 1131.

⁴⁾ „Die Wasserstoffionenkonzentration“, Berlin 1914, S. 150.

elektrode in Rechnung setzt. Das Heberende der Vergleichselektrode ist kapillar ausgezogen und nach oben umgebogen. Hierdurch wird verhindert, daß die im Heber befindliche, schwere Chlorkaliumlösung ausfließt und daß andererseits etwas von der zu untersuchenden Lösung in den Heber eindringt und der Titration entgeht. Ein seitlich angesetzter Hahn, der durch einen Schlauch mit einer Vorrats-

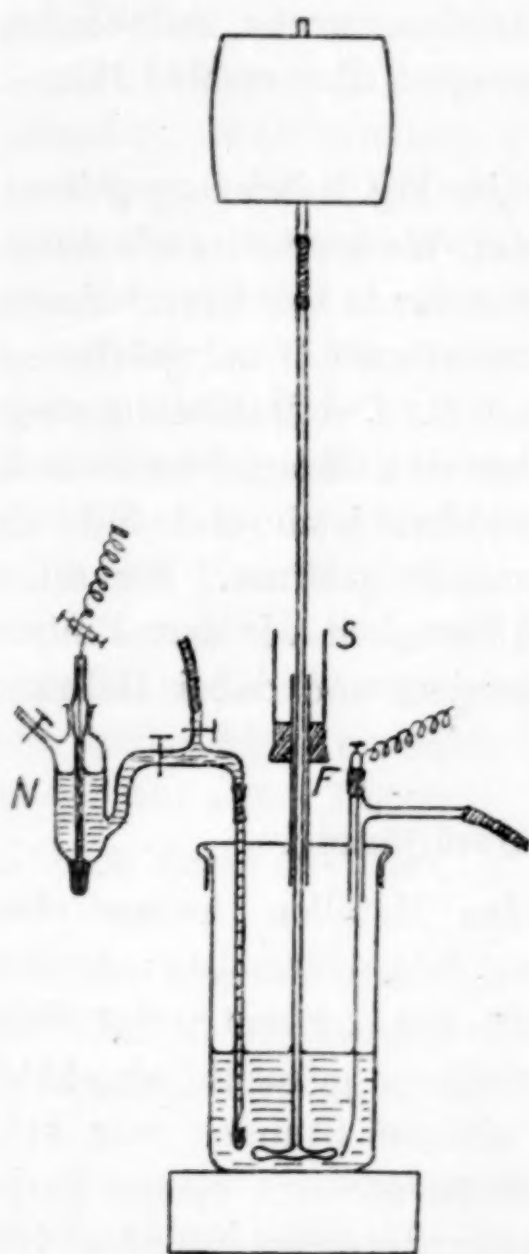


Fig. 1.

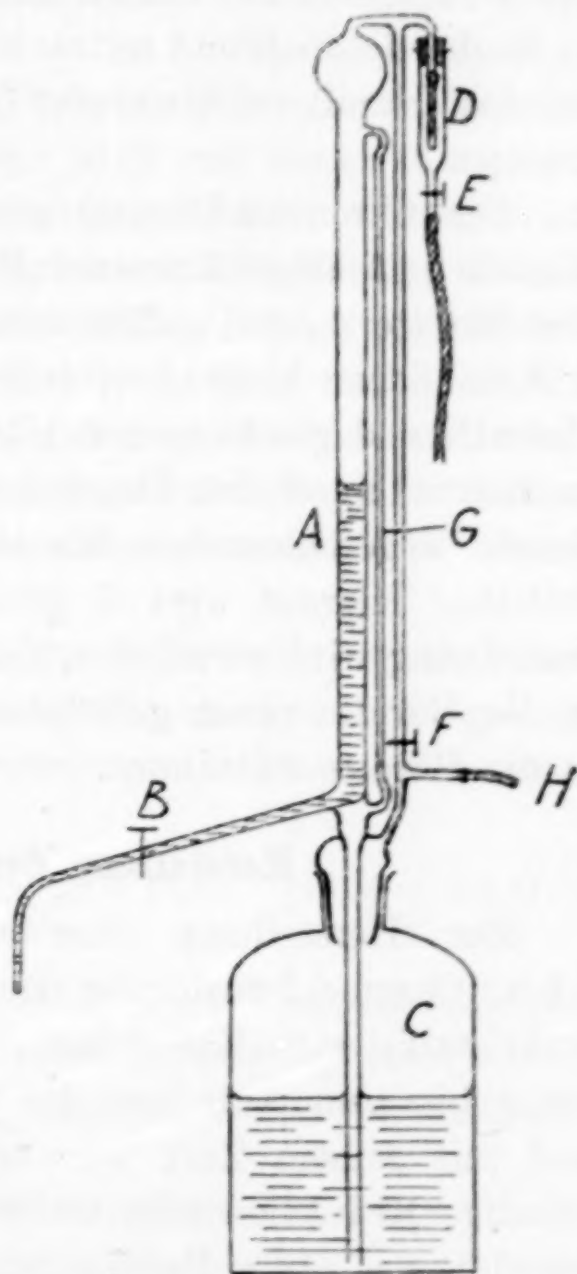


Fig. 2.

flasche für gesättigte Chlorkaliumlösung in Verbindung steht, ermöglicht ein bequemes Ausspülen der Heberkapillare nach der Titration. Die Schliffe und Hähne der Calomelzelle werden außen gut mit reiner Vaseline geschmiert um das lästige Auskristallisieren des Chlorkaliums hintanzuhalten.

Zur Abhaltung der Luft aus dem Titrationsgefäß leitet man durch das T-Stück Kohlensäure ein, die einer Bombe entnommen und mit Chromchlorürlösung gewaschen wird.

Die Beobachtung des Potentials der Titrationskette erfolgt durch Kompensation mit Hilfe eines einfachen Meßdrahtes und eines empfindlichen Zeigergalvanometers als Nullinstrument mit einer doppelseitigen Skala von je 30 Teilstrichen und einer Empfindlichkeit von $2,2 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skalenteil (HARTMANN und BRAUN). Eine Wippe dient zum Umkehren der Stromrichtung im Meßdraht beim Wechsel des Vorzeichens der EMK. Andere Kompensationseinrichtungen sind zu unübersichtlich und zeitraubend für Titrationszwecke, insbesondere ist das Kapillarelektrometer ganz ungeeignet für rasche Bestimmungen.

Die Chromosalzlösung wird in der in Fig. 2 wiedergegebenen Flasche mit angeschlossener Bürette unter Wasserstoff aufbewahrt. Die Bürette *A* wird gefüllt durch Ansaugen der in der Vorratsflasche *C* befindlichen Maßlösung durch das Bunsenventil *D* bei geöffnetem Hahn *E* und geschlossenen Hähnen *F* und *B*. Die Maßlösung steigt im Rohr *G* durch den Druck des bei *H* über eine Chromchlorürwaschflasche angeschlossenen Wasserstoffentwicklers hoch und füllt die Bürette. Hierauf wird *E* geschlossen und *F* geöffnet. Bei dieser Anordnung wird vermieden, daß die Maßflüssigkeit vor dem Eintritt in die Bürette einen gefetteten Hahn passiert und dabei Hahnfett in die Bürette mitnimmt.

Herstellung der Chromchlorürlösung.

Zur Herstellung einer von fremden Metallen freien, etwa 0,1-n. Chromchlorürlösung verfahren wir folgendermaßen: Reines, umkristallisiertes Kaliumbichromat wurde mit konzentrierter Salzsäure bis zum Aufhören der Chlorentwicklung gekocht, abgekühlt und mit reinem Zink versetzt. Nach einigen Stunden war vollständige Reduktion eingetreten, kenntlich an der rein blauen Farbe der Lösung. Der Kolben war hierbei durch einen Stopfen verschlossen, der ein Bunsenventil zum Entweichen des Wasserstoffs und ein Heberrohr mit Glaswollefilter trug. Die Lösung wurde dann durch den Heber mit Wasserstoff in überschüssige, ausgekochte Natriumacetatlösung gedrückt und das gefällte Chromoacetat 7 bis 10mal unter Wasserstoff mit ausgekochtem Wasser durch Dekantation gewaschen. Hierauf wurde zum Niederschlag so viel ausgekochte, 2%ige Salzsäure gegeben, daß er sich nicht ganz auflöste, die Lösung nach dem Absitzen des Niederschlags unter Wasserstoff in die Vorratsflasche der Bürette übergedrückt, dort mit dem doppelten Volumen ausgekochten Wassers verdünnt und schließlich noch mit einigen

Kubikzentimetern 20%iger Salzsäure versetzt, um mitgerissene Reste von Chromoacetat in Lösung zu bringen.

Beständigkeit der Chromchlorürlösung.

Über die Titerbeständigkeit der so hergestellten Chromochlorürlösung geben folgende Zahlen Aufschluß:

cm ³ CrCl ₂ für 25 cm ³ CuSO ₄ :	16,11	16,11	16,12	16,12	16,14	16,14
nach Tagen:	0	1	4	6	12	14

In 14 Tagen hat also nur eine Titerabnahme von 0,2% stattgefunden. Eine raschere Titerabnahme wird erst bemerkbar, wenn die Lösung in der Vorratsflasche zum größten Teile verbraucht ist; dann gelangen nämlich die oberen Schichten der Maßlösung, die mit dem nicht absolut sauerstofffreien Wasserstoff in Berührung standen, in die Bürette. Man schüttelt deshalb die Lösung nach der Einstellung nicht mehr durch und verbraucht sie nicht bis zum letzten Rest. Es genügt dann, wenn der Titer etwa alle drei Tage kontrolliert wird. Bei Luftabschluß ist demnach reines Chromchlorür ebenso stabil wie Titantrichlorid.

Eine mit KAHLBAUM'schem Zink „für forensische Zwecke“ hergestellte und nicht über das Chromoacetat gereinigte Lösung zeigt eine starke Abnahme ihres Wirkungswertes unter Umständen schon im Verlauf eines Tages:

cm ³ CrCl ₂ für 20 cm ³ CuSO ₄ :	17,44	17,66	17,87	18,06	18,21
nach Tagen:	0	3	5	6	6,5

Hier sind wahrscheinlich Spuren schädlicher Fremdmetalle aus dem Zink in der Lösung enthalten, die ihre Zersetzung katalysieren. Es empfiehlt sich daher, die Darstellung über das Acetat vorzunehmen.

Bestimmung des Kupfers allein.

In heißer salzsaurer oder chloridhaltiger essigsaurer Lösung wird Cuprisalz durch Chromchlorür momentan zu Cuprosalz reduziert; ein Überschuß an Chromosalz fällt metallisches Kupfer.

Vor der Titration muß der Luftsauerstoff aus der zu untersuchenden Lösung entfernt werden. Dies geschieht entweder durch Auskochen unter Kohlensäure oder durch „Vorreduktion“: Man versetzt die heiße Lösung im Titrationsgefäß unter Kohlensäure mit etwa 5 cm³ Chromchlorürlösung, wodurch Cuprosalz entsteht, das den Luftsauerstoff verzehrt. Nach kurzer Zeit wird mit etwas überschüssiger Bromat- oder Permanganatlösung unter potentiometrischer Kontrolle wieder oxydiert und dann erst mit Chromchlorür

titriert. Bei den Bestimmungen in essigsaurer Lösung ist das letztere Verfahren nicht anwendbar; hier muß die gelöste Luft stets durch Kochen ausgetrieben werden.

Fig. 3a zeigt den Potentialverlauf bei der Titration des Kupfers in salzsaurer Lösung nach der „Vorreduktion“. Bis zum ersten Sprung mit einem Umschlagspotential von etwa 600 Millivolt wird das überschüssige Oxydationsmittel (Bromat) verbraucht, dann bis zum zweiten (Umschlagspotential etwa -80 Millivolt) das Cuprisalz zu Cuprosalz reduziert. Nach dem zweiten Sprung beginnt die Fällung von metallischem Kupfer, die aber in der stark chloridhaltigen Lösung nicht quantitativ ist infolge der stark komplexen Bindung des Cuprosalzes; sie führt anscheinend zu einem Gleichgewicht mit dem Chromosalz, weshalb auch kein weiterer Sprung etwa nach beendeter Kupferfällung auftritt.

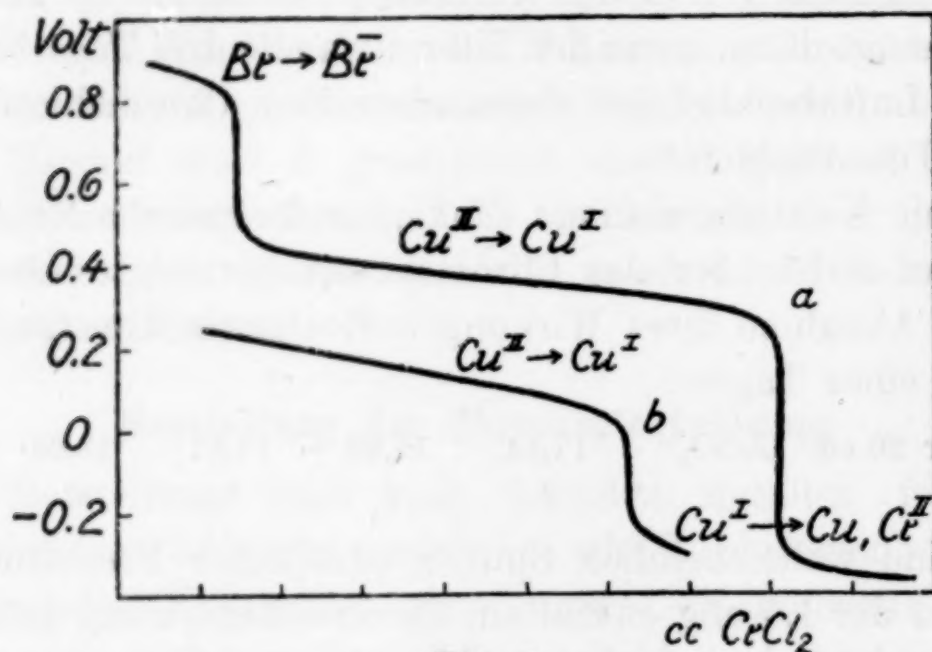


Fig. 3.

Fig. 3b gibt eine Titrationskurve von Cuprisalz in heißer essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumchlorid nach dem Auskochen des Luftsauerstoffs. Der Endpunkt entspricht hier einem Umschlagspotential von -120 Millivolt. Das durch einen Überschuß an Chromosalz gebildete Kupfermetall blieb häufig mit intensiv roter Farbe kolloid gelöst.

Setzt man bei der Titration in essigsaurer Lösung nicht genügend Chlorid zu, so ist kein scharfer Endpunkt festzustellen; es wird dann infolge der ungenügenden Komplexbindung des Cuprosalzes sofort metallisches Kupfer gefällt, das mit der Lösung nur langsam ins Gleichgewicht tritt.

Die Resultate sind in weiten Grenzen von der Acidität und dem Chloridgehalt der Lösung unabhängig, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung hervorgeht (Volumen der Lösung 200—400 cm³, Temp. 80°):

Lösung	cm ³ CrCl ₂ für 25 cm ³ CuSO ₄
2 % HCl	16,30
5 "	16,29
5 "	16,30
10 "	16,29
20 "	16,29
10 g NaCl, 5 g Natriumacetat	16,30
5 g NH ₄ ac, 2 g Weinsäure, 10 g NH ₄ Cl	16,31

Der Verbrauch an Maßlösung ist der Kupfermenge streng proportional:

cm ³ CuSO ₄	cm ³ CrCl ₂	
	gef.	ber.
*20	12,91	—
50	32,28	32,28
50	32,28	32,28
*20	12,97	—
50	32,43	32,43
*25	16,29	—
50	32,56	32,58

Die mit * bezeichneten Titrations dienten zur Titerstellung. Da die Bestimmung des Kupfers auf diesem Weg rasch und genau auszuführen ist, so verwenden wir sie zur Einstellung der Chromchlorürlösung gegen eine Kupfersulfatlösung, deren Gehalt elektrogravimetrisch ermittelt ist.

Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart anderer Metalle.

Die beschriebene Methode erlaubt die Bestimmung des Kupfers auch bei Gegenwart von Quecksilber, Blei, Cadmium, Wismut, Gold, Silber, dreiwertigem Arsen, vierwertigem Zinn und, mit Ausnahme des Eisens, auch neben den gewöhnlich vorkommenden Metallen der Schwefelammoniumgruppe.

Im einzelnen sei zu nachstehender Tabelle folgendes bemerkt:

Blei und Cadmium (Nr. 1) beeinflussen den Potentialverlauf während der Titration nicht.

Nr.	g Cu	Anwesende Metalle	Lösung (200—300 cm ³)	cm ³ CrCl ₃	
				gef.	ber.
1	0,1195	0,1 g Pb, 0,15 g Cd	5% HCl	12,93	12,91
2	0,1195	0,1 g As (III)	5% HCl, 10 g NaCl	12,90	12,91
3	0,1195	0,1 g "	5% " 10 g "	12,87	12,91
4	0,1195	0,1 g As (V)	5% " 10 g "	12,97	12,91
5	0,1195	0,1 g "	5% " 10 g "	12,95	12,91
6	0,1195	0,1 g Sn (IV)	2,5 g Weinsäure, 5 g Natriumacetat, 10 g NaCl	12,90	12,91
7	0,1195	0,1 g "	wie bei Nr. 6	12,91	12,91
8	0,1195	0,2 g Bi	5% HCl	12,92	12,91
9	0,1494	0,3 g Hg	5% HCl, 15 g NH ₄ Cl	16,11	16,11
10	0,1494	0,3 g "	5% " 15 g "	16,11	16,11
11	0,1195	0,08 g Au	5% HCl	21,19	21,18
12	0,1494	0,03 g "	2% "	38,14	38,12
13	0,1195	0,03 g Au, 0,1 g Bi	5% "	21,22	21,22
14	0,1195	0,2 g Ag	2% "	14,42	14,41
15	0,1195	0,2 g "	5% HCl, 10 g NH ₄ Cl	17,43	17,44
16	0,1195	0,2 g "	15 g NH ₄ Cl, 5 g Natriumacetat, 1 cm ³ Eisessig	16,01	16,00
17	0,1195	0,2 g Ag, 0,05 g Au	4% HCl	14,42	14,41

Bei Gegenwart von dreiwertigem Arsen wird in weniger Chlorid enthaltenden Lösungen durch das an der Einfallsstelle der Chromchlorürtropfen zuerst ausfallende metallische Kupfer auch etwas elementares Arsen ausgeschieden, das sich nur langsam wieder löst. Dieses konnte durch Zusatz einer größeren Chloridmenge verhindert werden (Nr. 2 und 3). Ist fünfwertiges Arsen zugegen, so fallen die Kupferwerte etwas zu hoch aus (Nr. 4 und 5).

Stannisalze werden in heißer salzsaurer Lösung durch Chromchlorür reduziert. Da Zinnchlorür unter diesen Umständen Cuprisalz quantitativ reduziert, so wäre zu erwarten, daß vierwertiges Zinn die Kupfertitration nicht stört; die Potentialeinstellung gegen das Ende der Kupferreduktion erfolgt aber nur sehr langsam, so daß man gewöhnlich zu hohe Resultate für das Kupfer erhält. In Acetatlösung dagegen wird scheinbar kein Stannisalz reduziert und hier läßt sich die Kupferbestimmung glatt durchführen (Nr. 6 und 7).

Wismut wird durch Chromchlorür in salzsaurer Lösung als Metall gefällt, jedoch erst nach vollendeter Reduktion des Kupfers zur einwertigen Stufe. Die Kupfertitration wird daher durch Wismut nicht gestört (Nr. 8); es verschiebt sich lediglich der Kupferendpunkt zu edleren Potentialwerten. Kurve 1 in Fig. 4 gibt den Potentialverlauf in diesem Fall wieder.

Bei Gegenwart von Quecksilber muß der Lösung genügend Chlorid zugesetzt werden, damit das Abscheidungspotential des Quecksilbermetalls durch Komplexbildung nach der negativen Seite verschoben wird; die Kupferwerte entsprechen dann der Theorie (Nr. 9 und 10). Kurve 2 in Fig. 4 zeigt den Spannungsverlauf während der Titration. Der Endpunkt der Kupfertitration entspricht hier einem Umschlagspotential von 100 Millivolt und nach ihm setzt die Fällung von metallischem Quecksilber ein. In relativ chloridarmer Lösung tritt kein Sprung zwischen Kupfer und Quecksilber auf, beide Reduktionen gehen dann durch Gleichgewichte ineinander über.

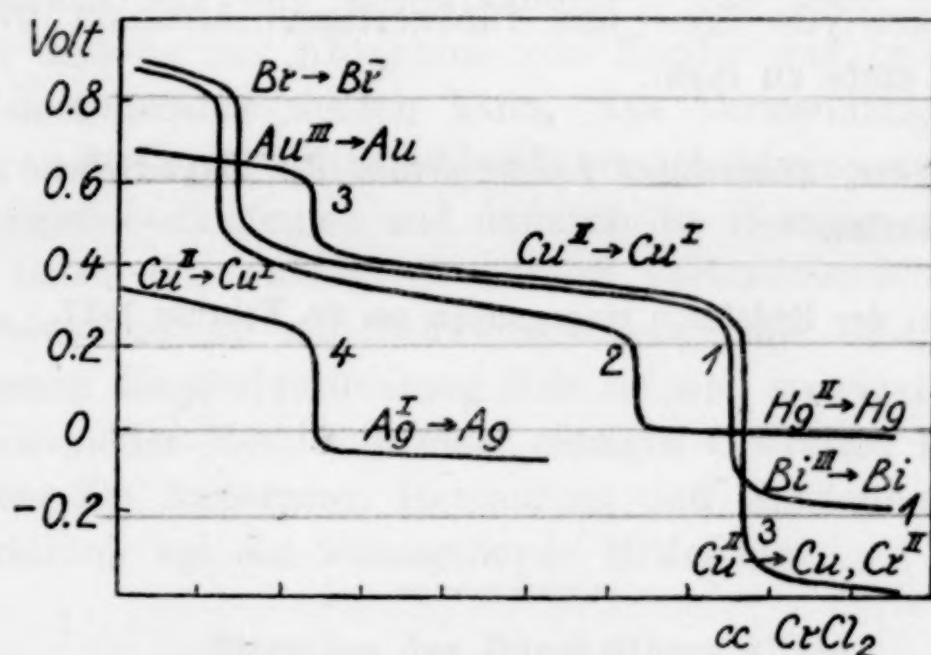


Fig. 4.

Ist Gold zugegen, so wird es vor der Kupferreduktion quantitativ als Metall gefällt (Kurve 3 in Fig. 4). Die Kupfertitration beginnt hier mit einem Potentialsprung bei 500 Millivolt und liefert ebenfalls gute Resultate (Nr. 11 und 12). Größere Chloridmengen dürfen nicht in der Lösung sein, weil sie das Goldsalz komplex binden, dadurch das Abscheidungspotential des Goldes nach der negativen Seite verschieben und infolgedessen den Sprung zwischen Gold und Kupfer verwischen. In 5%iger Salzsäure läßt sich die Titration noch gut durchführen. Unter Nr. 13 ist eine Kupfertitration aufgeführt, bei der die Lösung außer Gold auch noch Wismut enthielt. Die verschiedenen Methoden lassen sich natürlich sinngemäß kombinieren, doch soll hier nicht auf alle Möglichkeiten einzeln eingegangen werden.

Die Kupferbestimmung wird ferner nicht gestört durch die Anwesenheit von Silber (Nr. 14—17), das bei Gegenwart von wenig

Chlorid vollständig als Chlorsilberniederschlag, bei Gegenwart von viel Chlorid zum Teil als anionischer Chlorokomplex in der Lösung enthalten ist. Kurve 4 in Fig. 4 zeigt den Potentialverlauf bei der unter Nr. 15 in der Tabelle angegebenen Titration in salzsaurer Lösung. Die Reduktion des Kupfers zur einwertigen Stufe wird mit einem Potentialsprung bei 100 Millivolt beendet; überschüssiges Chromchlorür scheidet metallisches Silber aus.

Von den untersuchten Metallen erwiesen sich nur Eisen und Antimon als störend. Ferrisalz wird zwar in der Hauptsache vor dem Kupfer reduziert, jedoch nicht quantitativ, so daß zwischen Eisen und Kupfer kein Sprung in der Titrationskurve auftritt. Bei Gegenwart von drei- und fünfwertigem Antimon waren die Kupferwerte stets zu hoch.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1927.

Die potentiometrische Bestimmung des Quecksilbers in Gegenwart anderer Metalle.

Von E. ZINTL und G. RIENÄCKER.

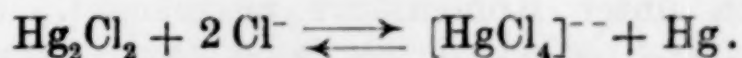
Mit 2 Figuren im Text.

Vor kurzem berichteten wir über die potentiometrische Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid¹⁾, die auch bei Gegenwart anderer Metalle mit Ausnahme von Kupfer und größeren Mengen Eisen durchgeführt werden kann. Die Verwendung von Chromchlorür an Stelle des Titantrichlorids ermöglicht eine größere Variation der Versuchsbedingungen und dadurch die Bestimmung des Quecksilbers neben den meisten gewöhnlich vorkommenden Metallen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammongruppe. Mit der schon beschriebenen Kupferbestimmung läßt sie sich zu einer gleichzeitigen Titration beider Metalle in einer einzigen Operation kombinieren.

Über die Apparatur, Herstellung und Einstellung der Chromchlorürlösung vgl. die vorangehende Mitteilung.

Titration des Quecksilbers allein.

Titantrichlorid reduziert Mercurisalz nur in essigsaurer Lösung genügend rasch und quantitativ, Chromchlorür dagegen auch in heißer salzsaurer Lösung. In allen Fällen muß das Mercurisalz durch genügend Chlorid stärker maskiert werden, so daß durch das Chromchlorür nicht zuerst Calomel, sondern sofort Metall ausgeschieden wird:



Calomel wird durch Chromosalz nicht genügend rasch reduziert und die Titration könnte deshalb in chloridarmen Lösungen nur langsam ausgeführt werden. Die Metallfällung aus der heißen Komplexlösung verläuft dagegen praktisch momentan; ihr Ende wird durch einen Potentialsprung angezeigt.

Quantitativ ergibt sich nun folgender merkwürdiger Effekt: Während die Resultate der Titration in Salzsäure bis zu 5% ohne Chloridzusatz mit den berechneten Werten übereinstimmen, tritt bei

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926), 84.

stärker chloridhaltigen, sowohl essigsauren wie auch salzsauren Quecksilberlösungen ein Mehrverbrauch auf (z. B. 10,44 statt 10,30 cm³ bei einer Sublimatlösung, die 5% Salzsäure und 7% Ammonchlorid enthielt). Diesen Mehrverbrauch beobachteten wir schon bei der Titration des Quecksilbers mit Titantrichlorid in essigsaurer, chloridhaltiger Lösung und zeigten, daß er dort durch Zusatz von etwas Wismutsalz beseitigt werden kann. Dies trifft nun auch bei der Titration mit Chromchlorür zu; versetzt man die salzsaure oder essigsaure Quecksilberlösung vorher mit Wismutchlorid, so entspricht der Verbrauch an Chromchlorür sowohl in schwach wie auch in stark chloridhaltigen Lösungen der Theorie. Metallisches Wismut fällt erst dann aus, wenn alles Quecksilbersalz zu Metall reduziert ist. Bei Gegenwart von genügend Chlorid läßt sich nun Quecksilber in salzsaurer Lösung auch neben Kupfer- oder Eisensalz bestimmen. Die Titration verläuft in diesem Fall so, daß zuerst Kupfer zur einwertigen bzw. Eisen zur zweiwertigen Stufe quantitativ reduziert wird und dann mit einem Potentialsprung die Fällung des metallischen Quecksilbers beginnt. Es zeigte sich, daß auch in diesem Fall, also bei Gegenwart von Eisen oder Kupfer, der Mehrverbrauch an Chromchlorür nicht auftritt, den eine größere Chloridmenge bei reinen Quecksilberlösungen hervorruft. Enthält also die Lösung Eisen, Kupfer oder Wismut, so ergibt die Titration für das Quecksilber in allen Fällen richtige Resultate.

Ähnliche Erscheinungen wurden schon bei der Titration von Wismut mit Titantrichlorid konstatiert; während sonst die Wismutbestimmung konstant um 1,2% zu hohe Werte liefert, beträgt der Mehrverbrauch an Titanlösung bei Gegenwart von Kupfer oder Eisen nur mehr 0,6%.

Zur Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs wird die Lösung etwa 5 Minuten unter Kohlensäure ausgekocht. Ist Eisen- oder Kupfersalz zugegen, so kann das Auskochen unterbleiben. Wird nämlich in diesem Fall nur das Quecksilber bestimmt, so verbraucht das vor der Quecksilberfällung entstehende Ferro- bzw. Cuprosalz den Sauerstoff. Sollen dagegen diese Metalle gleichzeitig mit dem Quecksilber bestimmt werden, so entfernt man die gelöste Luft einfacher durch „Vorreduktion“ (vgl. darüber die vorangehende Mitteilung über die Bestimmung des Kupfers).

Der als Indicatorelektrode dienende Platindraht wird nach jeder Titration mit Salpetersäure vom Quecksilber befreit, abgespült und ausgeglüht; werden viele Bestimmungen ausgeführt, so muß er

manchmal mit feinem Schmirgelpapier abgerieben werden, weil sonst die Einstellung der Potentiale sich verschlechtert.

Nitrat oder andere oxydierende Anionen dürfen natürlich wie bei allen Titrationen mit Titantrichlorid oder Chromosalz nicht zugegen sein.

Eine reine Mercurisalzlösung kann also ohne Zusatz folgendermaßen titriert werden: Man versetzt sie mit Salzsäure, daß sie 3 bis 5% HCl, aber nicht mehr enthält, kocht sie unter Kohlendioxyd im Titrationsapparat 5 Minuten aus und titriert schließlich in der Hitze mit Chromchlorür bis zum Potentialsprung bei etwa - 160 Millivolt.

Beispiel:

cm ³ CrCl ₂ :	16,69	16,71	16,74	16,77	16,79	16,82
mm a. d. Meßdraht:	-25	-28	-33	-45	-144	-150
Δ mm:	3	5	12	99	6	
Endpunkt: 16,78 cm ³						

Die negativen Vorzeichen der Meßdrahtablesung in vorstehendem Beispiel bedeuten, daß die Indicatorelektrode negativer ist als die verwendete gesättigte Calomelzelle.

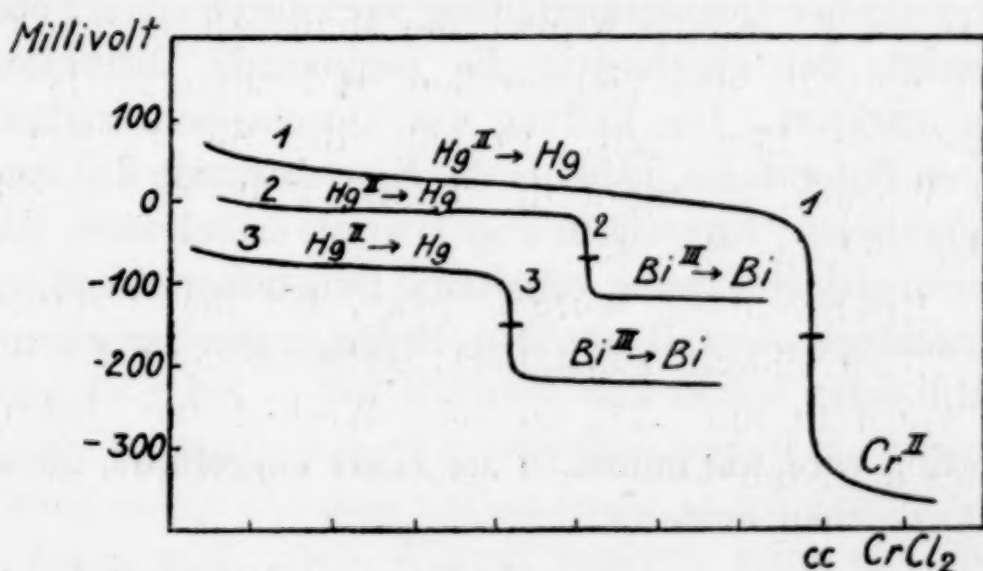


Fig. 1.

Der Potentialverlauf wird durch Kurve 1 in Fig. 1 wiedergegeben; die Resultate sind genau.

g Hg in 200 cm ³ 5% iger HCl	cm ³ CrCl ₂	
	gef.	ber.
0,15	16,78	16,76
0,25	27,94	27,95
0,15	16,82	16,84

Falls die Lösung mehr als 5% Salzsäure oder neben 5% Salzsäure noch Chloride enthält, muß das Quecksilber bei Gegenwart

von Wismut, Eisen oder Kupfer bestimmt werden. Bei der Titration in essigsaurer Lösung ist die Anwesenheit einer größeren Chloridmenge nötig und es muß Wismut zugegen sein, damit richtige Resultate erhalten werden; Eisen oder Kupfer vermögen das Wismut hier nicht zu ersetzen, weil sie sich in essigsaurer Lösung nicht neben Quecksilber in einer Operation bestimmen lassen, sondern mehr oder weniger gleichzeitig mit dem Quecksilber reduziert werden.

Quecksilber-Wismut.

Quecksilber kann bei Gegenwart von Wismut in salzsaurer oder in essigsaurer Lösung bestimmt werden. Im ersten Fall läßt sich die Titration sowohl unter den für reine Quecksilberlösungen vorstehend angegebenen Bedingungen wie auch bei Anwesenheit größerer Mengen Salzsäure und Chlorid durchführen. Auch in essigsaurer Lösung muß Chlorid zugesetzt werden, weil sonst zuerst Calomel ausfällt; wir verwendeten in den meisten Fällen 15 g Ammonchlorid auf 200 cm³ Lösung.

Der Endpunkt der Quecksilberfällung wird durch einen Potentialsprung angezeigt, der gleichzeitig die beginnende Reduktion des Wismutsalzes markiert. Die Fällung des Quecksilbers verläuft bei um so unedleren Potentialen, je höher die Konzentration des komplexbildenden Chlorids ist. Kurve 2 in Fig. 1 wurde in schwach, Kurve 3 in stark chloridhaltiger Lösung erhalten. Dementsprechend variiert auch das Umschlagspotential mit den Bedingungen zwischen - 80 und - 150 Millivolt.

Die Titration wird wie immer in der Hitze ausgeführt, die gelöste Luft durch Auskochen entfernt.

Beispiel (10% HCl, 7% NH₄Cl):

cm ³ CrCl ₂ :	17,07	17,10	17,12	17,15	17,18	17,20	17,23
mm:	- 52	- 54	- 57	- 61	- 69	- 93	- 94
Δ mm:	2	3	4	8	24	1	

Endpunkt: 16,19 cm³

Resultate:

In 200 cm ³ Lösung	cm ³ CrCl ₂	
	gef.	ber.
0,15 g Hg, 0,07 g Bi, 5% HCl	16,84	16,84
0,15 g Hg, 0,035 g Bi, 15 g NH ₄ Cl, 5% HCl	10,31	10,30
0,25 g Hg, 0,07 g Bi, 15 g NH ₄ Cl, 10% HCl	17,19	17,17
0,25 g Hg, 0,07 g Bi, 15 g NH ₄ Cl, 5 g NH ₄ ac, 1 cm ³ Eisessig	17,15	17,17

Quecksilber-Eisen.

In essigsaurer Lösung ist die Bestimmung des Quecksilbers mit Chromosalz bei Gegenwart von Eisen nicht möglich, wohl aber in salzsaurer Lösung. Größere Mengen Salzsäure oder Chlorid sind, wie schon erwähnt, ohne Einfluß auf das Resultat.

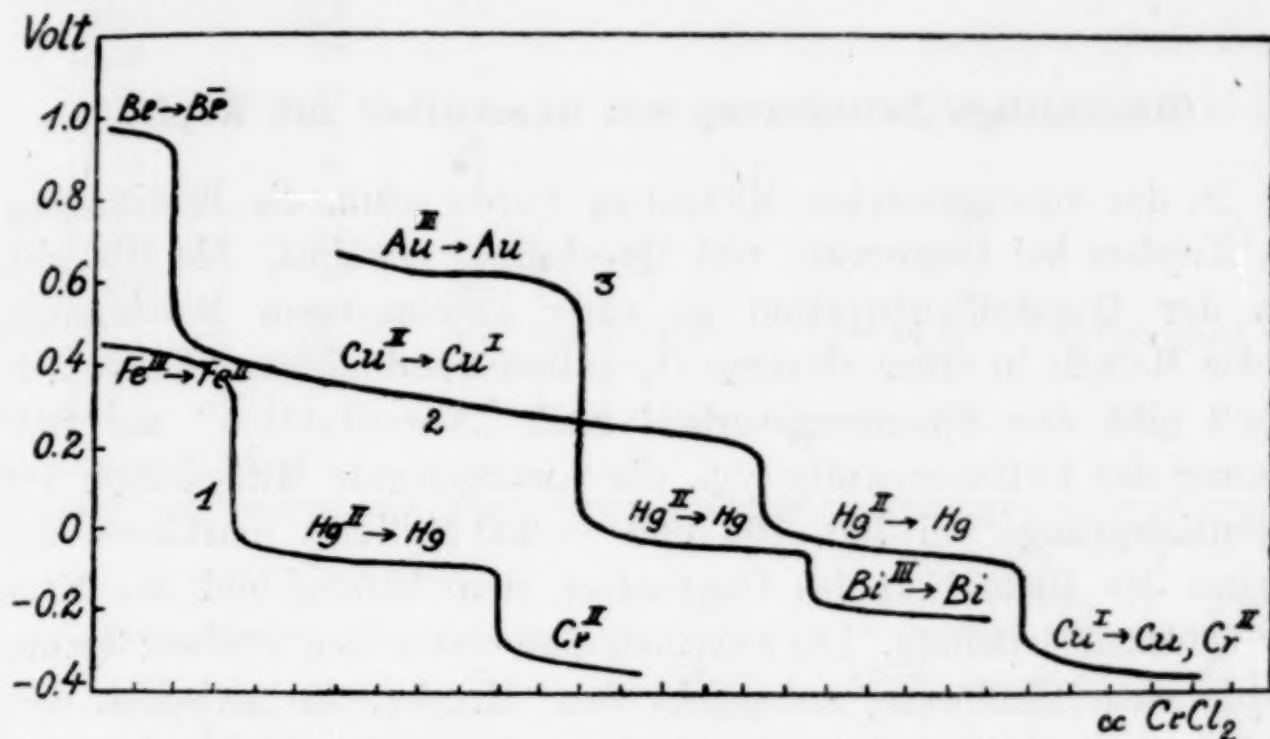


Fig. 2.

Die Titrationskurve (Kurve 1 in Fig. 2) weist zwei Wendepunkte auf; der erste entspricht einem Umschlagspotential von 150 Millivolt und zeigt die vollendete Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz an, der zweite markiert den Endpunkt der Quecksilberfällung. Letzterer liegt ungefähr bei -200 Millivolt und ändert seine Lage etwas mit der Chloridkonzentration. Die zwischen beiden Sprüngen verbrauchte Maßlösung entspricht dem vorhandenen Quecksilber. Natürlich kann außer Eisen auch noch Wismut zugegen sein; die Titrationskurve setzt sich dann zusammen aus den Kurven 1 in Fig. 2 und 2 oder 3 in Fig. 1.

Soll das Eisen nicht gemessen werden, so kann man die heiße Lösung ohne vorheriges Auskochen direkt mit Chromchlorür titrieren; das zuerst entstehende Ferrosalz verbraucht den gelösten Luftsauerstoff vor der Quecksilberfällung.

Beispiel:

cm ³ CrCl ₂ :	7,81	7,84	7,87	7,90	18,10	18,13	18,17	18,20	18,22
mm:	163	148	23	3	-40	-44	-53	-154	-171
Δ mm:	15	125	20		4	9	101	17	

$$\text{Hg } 18,19 - 7,86 = 10,33 \text{ cm}^3$$

Resultate:

In 200 cm ³ Lösung	cm ³ CrCl ₂	
	ber.	gef.
0,15 g Hg, 0,05 g Fe ^{III} , 15 g NH ₄ Cl, 5% HCl	10,31	10,33
0,25 g Hg, 0,05 g Fe ^{III} , 15 g NH ₄ Cl, 15% HCl	17,17	17,19

Gleichzeitige Bestimmung von Quecksilber und Kupfer.

In der vorangehenden Mitteilung wurde schon die Bestimmung des Kupfers bei Gegenwart von Quecksilber erwähnt. Sie läßt sich mit der Quecksilbertitration zu einer gleichzeitigen Bestimmung beider Metalle in einer einzigen Operation kombinieren. Kurve 2 in Fig. 2 gibt den Spannungsverlauf nach „Vorreduktion“ zur Entfernung des Luftsauerstoffs (vgl. die vorangehende Mitteilung); drei Potentialsprünge bei 700, 100 und – 200 Millivolt markieren den Beginn der Reduktion des Cuprisalzes, den Anfang und das Ende der Quecksilberfällung. Die zwischen dem ersten und zweiten Sprung verbrauchte Maßlösung entspricht dem Kupfer, die zwischen dem zweiten und dritten dem Quecksilber. Nach dem dritten Sprung setzt sich Cuprosalz mit Chromosalz zu metallischem Kupfer und Chromisalz ins Gleichgewicht.

Die Bestimmung kann nur in stärker chloridhaltiger Lösung ausgeführt werden, weil in relativ chloridarmer Lösung die Reduktionskurve des Quecksilbers infolge schwächerer Komplexbildung so weit zur edleren Seite verschoben ist, daß zwischen Kupfer und Quecksilber kein Sprung mehr auftritt. Für die Ausbildung eines guten Sprunges zwischen Kupfer und Quecksilber muß die Lösung außer 5% Salzsäure mindestens 1,5% Chlornatrium oder die äquivalente Menge eines anderen Chlorids enthalten. In essigsaurer Lösung läßt sich die Bestimmung nicht ausführen.

Falls eine kupferfreie Quecksilberlösung vorliegt, kann man ihr eine gemessene Menge der zur Einstellung des Chromchlorürs benützten Kupfersulfatlösung zusetzen und dann Einstellung der Maßlösung und Quecksilberbestimmung in einer Operation vornehmen. Wird andererseits auf die Bestimmung des Kupfers in einer Quecksilberlösung kein Wert gelegt, so kann die „Vorreduktion“ unterbleiben, weil das zuerst gebildete Cuprosalz den gelösten Luftsauerstoff verbraucht.

Beispiel (5% HCl, 7% NH_4Cl):

$\text{cm}^3 \text{CrCl}_2$	mm	Δmm	
0,48	433	4	
0,51	429	6	
0,54	423	166	
0,57	257	18	Beginn der Kupferreduktion: $0,56 \text{ cm}^3$
0,60	239		
16,62	72	8	
16,65	64	29	
16,68	35	13	2. Maximum; $\text{Cu} = 16,67 - 0,56 = 16,11 \text{ cm}^3$
16,71	22	5	
16,74	17		
26,90	— 24	6	
26,93	— 30	32	
26,97	— 62	65	
27,00	— 127	4	3. Maximum; $\text{Hg} = 26,98 - 16,67 = 10,31 \text{ cm}^3$
27,03	— 131		

Resultate:

In 200 cm^3 Lösung	$\text{cm}^3 \text{CrCl}_2$ für Cu		$\text{cm}^3 \text{CrCl}_2$ für Hg	
	ber.	gef.	ber.	gef.
0,15 g Hg, 0,15 g Cu, 15 g NH_4Cl , 5% HCl	16,36	16,36	10,45	10,44
	16,36	16,35	10,45	10,48
	16,11	16,11	10,30	10,29
	16,11	16,11	10,30	10,31

Quecksilber—Gold.

Goldsalze werden in salzsaurer Lösung vor Beginn der Quecksilbertitration zu Metall reduziert. Kurve 3 in Fig. 2 zeigt den Spannungsverlauf bei der Titration von Quecksilber neben Gold und Wismut. Der Anfang der Quecksilberfällung wird durch einen großen Potentialsprung bei 300 Millivolt angezeigt.

Resultate:

In 200 cm^3 Lösung	$\text{cm}^3 \text{CrCl}_2$ für Hg	
	gef.	ber.
0,15 g Hg, 0,03 g Au, 5% HCl	16,74	16,76
0,15 g Hg, 0,03 g Au, 0,07 g Bi, 5% HCl, 15 g NH_4Cl	16,76	16,76
0,15 g Hg, 0,03 g Au, 0,07 g Bi, 0,15 g Cu, 5% HCl, 15 g NH_4Cl	17,05	17,07

Quecksilber—Blei, Cadmium, Arsen, Antimon, Zinn, Silber.

Die Quecksilberbestimmung wird durch die Gegenwart von Blei und Cadmium nicht beeinflusst. Ist Arsen in der dreiwertigen Form anwesend, so erhält man nur dann richtige Resultate für das Queck-

silber, wenn die Chromchlorürlösung tropfenweise und langsam zugesetzt wird; läßt man die Maßlösung zulaufen, so fallen die Werte zu hoch aus.

Lösung	cm ³ CrCl ₂ für Hg	
	gef.	ber.
0,15 g Hg, 0,2 g Pb, 0,1 g Cd, 0,06 g Cu, 7,5% NH ₄ Cl, 5% HCl	17,19	17,17
0,15 g Hg, 0,1 g As(III), 5% HCl	16,86	16,84

Arsen (V), Antimon (III), Antimon (V), Zinn (IV) und Silberchlorid stören die Titration des Quecksilbers mit Chromchlorür, da sie während der Quecksilberfällung gleichfalls mehr oder weniger reduziert werden.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1927.

usur.

zu-

erte

Hg

.

17

14

ber-

da

ger

der